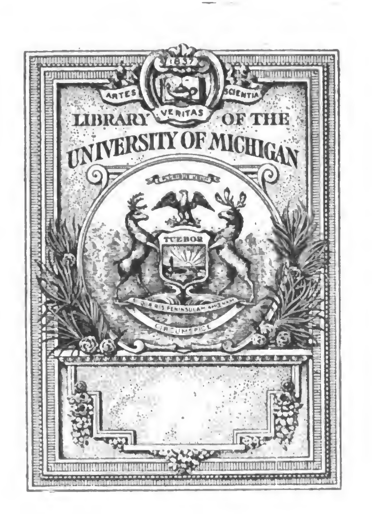
Die Schwimmauf... der Erze

Paul Vageler


ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
TUEBOR
CIRCUMSPICE


OTTO HARRASSOWITZ
LEIPZIG

DIE
SCHWIMMAUFBEREITUNG
DER ERZE

VON

DR. PAUL VAGELER

MIT 3 TAFELN UND 17 TEXTFIGUREN



DRESDEN UND LEIPZIG
VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF
1921

HERRN

DR. B. TIMMERMANN

MIT DEM AUSDRUCK
DES HERZLICHSTEN DANKES
GEWIDMET

Vorwort.

Das vorliegende kleine Werk verdankt seine Entstehung dem Zusammentreffen einer Reihe glücklicher Zufälle. Seit zwei Jahrzehnten als Bodenkundler mit dem Studium des Verhaltens grobdisperser Systeme beschäftigt, hatte ich während meiner Kriegsgefangenschaft in Deutsch-Südwest-Afrika Gelegenheit, durch Vermittlung meines lieben Freundes Herrn Dr.-Ing. Robert Hesse bei der Tsumebmine der Otavi Minen- und Eisenbahngesellschaft die Anwendbarkeit der bei meinen bodenkundlichen Untersuchungen gewonnenen Gesichtspunkte auf dem mir bis dahin fernliegenden Gebiete der Aufbereitung der Erze nach den immer wichtiger werdenden Schwimmverfahren kennenzulernen. Die liberale Unterstützung von Herrn Dr. Timmermann, in Firma F. D. Bieber & Söhne, Hamburg, setzte mich im Verein mit der Liebenswürdigkeit von Herrn Geheimrat Professor Dr. Doeltz, Technische Hochschule Berlin-Charlottenburg, der mir in entgegenkommendster Weise in seinem Institut Arbeitsgelegenheit bot, in den Stand, die Grundlagen der Schwimmaufbereitung — von meiner Assistentin Fräulein F. Lesny verständnisvoll unterstützt — einer eingehenden Durcharbeitung zu unterziehen. Eine diesbezügliche Anfrage des Verlages Theodor Steinkopff, Dresden, wurde das auslösende Moment zu dem Entschlusse, die Ergebnisse meiner Untersuchungen im Zusammenhang mit der vorliegenden Literatur zusammenfassend zu verarbeiten.

Allen diesen und sonstigen Förderern meiner Arbeit sage ich hiermit meinen aufrichtigsten Dank.

Ausgehend von dem Gesichtspunkt, daß das kleine Buch für den Aufbereitungstechniker bestimmt ist, dem nicht an doch stets mehr oder weniger subjektiver Kritik, sondern an der Mitteilung von Tatsachen in ihrem ursächlichen Zusammenhange liegt, habe ich mich nachfolgend strengstens auf eben solche Mitteilungen beschränkt.

Im Interesse der Klarheit und Kürze sind ferner alle entbehrlichen Einzelheiten vermieden. Das kleine Buch stellt mithin kein Nachschlagewerk der Schwimmaufbereitung vor, sondern ein kurz gefaßtes Resümee, das aber trotz seiner Kürze, wie ich hoffe, keinen theoretisch und praktisch wichtigen Wink vermissen läßt. Es will weniger erschöpfend belehren, als anregen. Gelingt ihm dieses, so betrachte ich die selbstgestellte Aufgabe als gelöst.

Berlin-Dahlem, im Dezember 1920.

Paul Vageler.

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung.

Die geschichtliche Entwicklung der Schwimmaufbereitung der Erze.

Nur wenige technisch wichtige Verfahren sind, wie Pallas-Athene aus dem Kopfe des Zeus, in fertiger Rüstung, an welcher allenfalls noch hier und da eine Schnalle anzuziehen oder sonst eine Einzelheit zu bessern war, dem Genie eines Erfinders entsprungen. In der Regel läßt sich jeder bedeutende technische Fortschritt mit dem Entstehen eines Flusses aus seinen Quellflüssen vergleichen, die sich, hier und da im Gelände, der Praxis, entspringend durch die als Gefälle wirkenden naturgesetzlichen Grundlagen gezwungen schließlich zum Hauptstrom vereinigen, der dann, von Praxis und Theorie in gleicher Weise mit lebendiger Kraft begabt, alle Hindernisse überwindend, den geradesten Weg zum Meere des wirtschaftlichen Erfolges wählt.

Die Ausgestaltung der Schwimmaufbereitung der Erze ist ein typisches Beispiel für diesen Entwicklungsgang eines technischen Verfahrens. Alle Schwimmaufbereitungsmethoden, mögen sie im einzelnen so verschieden sein, wie sie wollen, bestehen darin, daß mehr oder weniger fein verteilte Substanzen: Erzmineralien, die spezifisch um ein Vielfaches schwerer als das Wasser sind, trotz dieser Eigenschaft durch natürlich vorhandene oder künstlich durch Reagentienzusatz geschaffene Eigentümlichkeiten der die Teilchen umgrenzenden Oberflächen oder allgemeiner: Grenzflächen, sei es mit, sei es ohne Vermittlung von Gasblasen als Transportmittel zum Schwimmen auf der Oberfläche der Flüssigkeit veranlaßt werden, wodurch ihre Trennung von unerwünschten Beimischungen: Gangart z. B. und ihre Gewinnung sich ermöglicht.

Eine große Zahl von Beispielen dieses Vorganges des Schwimmens spezifisch schwerer Körper unter Ausnutzung von Eigenschaften der Oberflächen bietet die Natur selbst in einer Reihe von Insekten, die auf Wasserflächen trotz ihres die Einheit übertreffenden spezifischen Gewichts sich tummeln wie auf festem Boden. Das Schwimmen

kleiner metallischer Körper wie Nadeln auf Wasser ist seit Jahrhunderten bekannt. Vor Jahrtausenden schon benutzten die Phönizier die, wie man heute sagt, selektive Adsorptionsfähigkeit des Metalles für Fette, d. h. seine Eigenschaft bei Berührung mit fettigen Substanzen an diesen vorzugsweise zu haften oder sie sich oberflächlich anzulagern, zur Gewinnung von Waschgold. Längst bekannt war ferner das Schwimmen von fein gepulverten Erzen mit metallischer Oberfläche, speziell der Sulfide der Schwermetalle auf Wasser.

Erst im Jahre 1860 wurde jedoch von William Haynes ein erster Versuch gemacht, Schwermetallsulfide durch Ausnutzung ihrer selektiven Adsorptionsfähigkeit für ölige und bituminöse Stoffe vom Gang zu trennen, ohne daß diesen Versuchen ein wirtschaftlicher Erfolg beschieden war. 25 Jahre später entdeckte die Lehrerin Carrie J. Everson beim Auswaschen fettiger Probesäcke, die Sulfide enthalten hatten, daß Zusatz von Säure die Adsorption des Fettes an den Sulfiden erhöht und daß diese geölten Sulfide bei genügend starker Bewegung der sie enthaltenden Flüssigkeit getrennt vom verunreinigenden Gang an die Oberfläche der Flüssigkeit steigen. 1886 glaubte Hezekiah Bradfort eine allgemeine Erklärung hierfür in den Erscheinungen der Oberflächenspannung zu finden, die nachmals für die Entwicklung der Schwimmaufbereitung von grundlegender, wenn auch keineswegs immer fördernder, Bedeutung wurde.

Mit dem Jahre 1894 setzte dann ein schnelleres Tempo der Erfindertätigkeit ein, wobei zunächst bis 1902, zum mindesten in der Hauptsache der Grundgedanke der war, unter Ausnutzung der selektiven Adsorptionsfähigkeit der Sulfide für Öle und Fette, die letzteren vermöge ihres unter der Einheit liegenden spezifischen Gewichts als Sammel- und Auftriebsmittel für die Erzpartikelchen zu verwenden, was naturgemäß sehr große Mengen von Öl (ca. eine Tonne auf die Tonne Erz) erforderte. Im genannten Jahre schlugen Robson und Crowder zur Trennung von Sulfiden von Gang vor, zu einer in einem Gefäß in dauernder Bewegung gehaltenen Erztrübe Öl durch eine Bodenöffnung zuzuführen, das oben überfließend die Sulfidpartikel aus der Mischung mit sich trug. Francis E. Elmore gab 1898 dem Verfahren eine technisch brauchbare Form, mit dem Ergebnis, daß es in großem Maßstabe in die Praxis umgesetzt wurde.

In den Vereinigten Staaten, Canada, Schweden, Australien und Britisch-Kolumbien fand in zum Teil großen Anlagen der „alte"

Elmoreprozeß (bulk-oil) praktische Anwendung, die bis 1903 durch andere Erfindungen in abweichender Richtung wie die von Potter-Delpratt (Schwimmaufbereitung von Sulfiden in saurer Lösung ohne Verwendung von Öl durch Hitze), Froment (Schwimmaufbereitung von Sulfiden unter Verwendung von Gasblasen bei nur spurenweisem Zusatz von Öl und Säure), um nur die wichtigsten zu nennen, nicht beeinträchtigt wurde, trotzdem gerade diese Erfindungen den entscheidenden Fortschritt: die Einführung der Gasblase als billiges und wirksames Auftriebsagens bedeuteten.

Mit dem Jahre 1903, dem Geburtsjahre der Mineral Separation Ltd., einer Gründung von J. Ballot, J. H. Curle, W. W. Webster, S. Gregory, H. L. Sulman & H. F. K. Picard, die in wenig mehr als einem Jahrzehnt nahezu das Weltmonopol für die Schwimmaufbereitung der Erze erringen sollte, trat dann die Entwicklung wiederum in ein neues Stadium. Der Hauptstrom hatte sich gebildet, demgegenüber alle anderen sehr bald zu Tributären herabsanken, und herabsinken mußten. Denn zum technischen Genie gesellte sich bei den Leitern der Mineral Separation Ltd. in wenigen Jahren die Finanzmacht, wenn letzteres auch erst nach Überwindung mancher Hindernisse möglich war.

Ihre ersten Anfänge waren nämlich alles andere als glänzend. Die Gründung war ursprünglich erfolgt zur Ausnutzung eines Patentes von Cattermole, das gleichfalls die Gewinnung der Sulfide durch Verwendung von Ölen zum Gegenstand hatte mit dem Unterschiede gegen die bisherigen Patente, daß der Erfinder weit geringere Ölmenge 60—80 kg pro Tonne Erz, als sie z. B. bei dem alten Elmoreprozeß benötigt wurden, anwandte, um unter Zusatz von 2% Seife zur Trübe „granules“, d. h. mit Sulfid überlastete Ölkügelchen zu bilden, die sich durch ihr Übergewicht, also durch Absatz unter Spülung im aufsteigenden Wasserstrom, gewinnen lassen sollten. Kurz nach der Gründung wurde dazu das Fromentpatent erworben und bereits im Gründungsjahre erhielten Sulman und Picard ein weiteres kombiniertes Patent, darin bestehend, daß in die saure Trübe Öl eingestäubt und Luft oder sonstige Gasblasen eingeführt wurden. 1905 wurde dann der Gesellschaft ihr später als „Basispatent“ bezeichnetes Patent erteilt zur Aufbereitung von Erzen nach einem „Schaumschwimmverfahren“ dadurch gekennzeichnet, daß weniger als 0,1% Öl beim Prozeß zur Anwendung gelangte, während durch „agitation“, d. h. heftige Bewegung der Flüssigkeit mechanisch Luft in die Trübe getrieben wurde, die in zahllosen kleinen Bläschen ver-

teilt zur Bildung eines mit Sulfid beladenen Schaumes führte. Hoover u. a. konstruierten dafür die geeigneten Apparate.

Die erste Anlage wurde mit einer Kapazität von 400 Tonnen pro Tag in der Central mine von Broken Hill in Australien zur Verarbeitung Zinksulfid führender Abgänge der Sulphide Corporation in Betrieb gesetzt und erwies sich zwei Jahre lang mit einem Ausbringen von 72% in Form hochgradiger Konzentrate als praktischer Erfolg. Auch zwei andere Anlagen für das gleiche Material befriedigten. Dann aber setzten bei weiteren erhebliche Schwierigkeiten ein. Der Prozeß verlief keineswegs, wie man gehofft hatte, mit jedem sulfidischen Material glatt und es bedurfte mehrjähriger, sehr kostspieliger Versuche, die die Gesellschaft an den Rand des Ruins brachten, um die in der verschiedenen Natur der Erzvorkommen und der verwandten Wasser liegenden Hemmnisse zu beheben. Hinzu kam, um die Schwierigkeiten zu vermehren, eine Reihe ernster Patentstreitigkeiten, die sich aus der überaus weiten Fassung des Basispatents der Mineral Separation Ltd. ergaben, speziell mit der Almagamated Zinc Ltd. und ferner das Auftauchen einer Reihe neuer Patente auf andere Schwimmverfahren z. B. De Bavay (Filmprozeß), Macquisten (desgl.) und vor allem der Vakuumprozeß von Elmore (Erzeugung von Luftbläschen in der Trübe durch Anwendung eines Vakuums) und den Murexprozeß von Lockwood & Samuel (Überziehen der Sulfide mit einem Magnetit-Ölgemisch und magnetische Scheidung), die zeitweise zu einer übermächtigen Konkurrenz sich auszuwachsen drohten.

In voller Klarheit über die höchst prekäre Sachlage zogen die Leiter der Mineral Separation Ltd. daraus die einzige praktisch-mögliche Folgerung: Sie schlossen mit ihrem größten Gegner, der Amalgamated Zinc Ltd., eine Interessengemeinschaft, die sie mit einem Schlage in den ungestörten Besitz der Patente von De Bavay, Froment, Potter, Delpratt, Cattermole, Sulman, Picard, Ballot, Goyder, Laughton, Higgins, Greenway, Chapman, Lavers, Nutter und Hoover setzte. Damit wurden sie selbst nahezu unangreifbar und andererseits, da in den genannten und den Folgepatenten so ziemlich alle chemischen Möglichkeiten der Schwimmaufbereitung erschöpft sind, befähigt, jedes neu auftauchende Patent auf irgendein Verfahren mit einiger Aussicht auf Erfolg anzufechten, so daß in gewissem Sinne alle Erfinder, abgesehen von solchen maschineller Neuerungen, nur noch für die Mineral Separation Ltd. arbeiteten, sei es freiwillig, sei es gezwungen. In den angelsächsischen Ländern ist dieser Aufsaugungsprozeß heute praktisch ziemlich voll-

endet, nachdem auch das Callowpatent (Einführung von Preßluft zur Schaumerzeugung), das zeitweise das Monopol der Mineral Separation Ltd. ernstlich zu gefährden schien, nicht mehr zu fürchten ist.

In den anderen Kulturländern hat sich die Erfindertätigkeit auf dem Gebiete der Schwimmaufbereitung erst in den letzten Jahren etwas intensiver geregt. In erster Linie sind hier Appelquist und Groendal zu nennen, beides Skandinavier, deren ersterer den Schaum durch Einspritzen der Trübe als Strahl in ein Gefäß erzeugt, während letzterer Gas bzw. Dampf z. T. mit dem Flotationsmittel: Öl usw. gesättigt durch eine Düse in die Trübe einführt. Für Deutschland hat Friedrich Krupp, A.-G., Grusonwerk in Magdeburg-Buckau das Appelquistpatent, Beer, Sondheimer & Co., Frankfurt a. M., das Groendalpatent erworben. Letztere haben dasselbe durch Dr. Franz auf einen sehr hohen Grad der Vollendung gebracht. Inwieweit nach endgültiger Herstellung der friedlichen Beziehungen zwischen den Nationen und dem damit sicher zu erwartenden Beginn der Patentstreitigkeiten beide in der Lage sein werden, sich gegenüber der Mineral Separation zu behaupten, bzw. zu einer Einigung mit dieser gezwungen sind, bleibt abzuwarten. Ein Gleiches gilt für eine Reihe weiterer deutscher Patente auf Verfahren zur Schwimmaufbereitung der Erze, die seitens der Firmen Maschinenbau-Anstalt Humboldt A.-G. Köln-Kalk, der Elektrosmose A.-G. und der Beamten der Metallbank und Metallurgischen Gesellschaft u. a. m. in neuester Zeit zum Patent angemeldet bzw. bereits in Deutschland patentiert sind. Auf Einzelheiten wird weiter unten einzugehen sein, ebenso auf die Frage, inwiefern die Monopolisierung der Schwimmaufbereitung in der Hand der Mineral-Separation Ltd. etwa hemmend auf ihre Entwicklung gewirkt hat.

Der entscheidende Fortschritt in der Schwimmaufbereitung in den letzten Jahren, der dieser zu einer außerordentlichen Verbreitung in allen Bergbaubetrieben mit bisher ziemlich einziger Ausnahme der deutschen verholfen hat, liegt aber nicht sowohl auf maschinellem Gebiet, obwohl dessen Wichtigkeit nicht unterschätzt werden soll. Er liegt vielmehr darin, daß man heute ohne Übertreibung behaupten darf, daß sich für jedes Erzvorkommen, mag es so kompliziert sein wie es will, prinzipiell eine Me-

[1]) Von historischem Interesse ist es, daß in Deutschland das am 2. Juli 1877 an Gebrüder Bessel erteilte, am 2. Oktober 1882 erloschene Patent D. R. P. 42 auf ein Verfahren zur Reinigung von Graphit in nuce die Prinzipien der Schwimmaufbereitung enthält.

thode ausarbeiten läßt, nach welcher die differentielle Trennung jedes beliebigen Bestandteiles von den anderen möglich ist. Hierüber kann es nur noch eine Stimme geben. Ob jedes dieser Verfahren wirtschaftlich durchführbar ist, ist damit allerdings noch nicht gesagt und hängt von den Umständen ab.

Bei der Verwirklichung dieser Möglichkeit nun scheiden sich die Wege der angelsächsischen und deutschen Forschung in charakteristischer Weise. Während die Angelsachsen, gestützt auf das im besonderen bei der Mineral Separation Ltd. zwangsläufig in kaum überschätzbarem Grade zusammenströmende Erfahrungsmaterial und praktisch unbegrenzte Mittel zur experimentellen Forschung bei durchgängig geringer physikalisch-chemischer Schulung sich auch weiterhin zum „patient trial" dem geduldigen Probieren als dem allein zum Ziele führenden Arbeitsprinzip bekennen, hat deutsche Wissenschaft und Technik den ihr besser entsprechenden, steileren aber kürzeren Weg über das Studium der dem Schwimmaufbereitungsprozeß zugrunde liegenden physikalisch-chemischen Zusammenhänge gewählt. Wie die Arbeiten von Dr. Franz, Professor Dr. Nathansohn u. a. beweisen, mit bestem Erfolge. Es ist ihr in der verhältnismäßig kurzen Zeit ihrer Mitarbeit, gestützt auf die grundlegenden kolloidchemischen Arbeiten W. Ostwalds, H. Freundlichs, R. Zsigmondys, P. P. v. Weimarns u. v. a., gelungen, zu einem klareren Verständnis der ursächlichen Zusammenhänge der zu beobachtenden Erscheinungen zu gelangen, als es bisher nach allen Publikationen zu schließen den Angelsachsen je beschieden war. Wenn die Schwimmaufbereitung in den nächsten Jahren eine weitere glanzvolle Entwicklung nimmt, vielleicht in neuen Bahnen, die heute kaum angedeutet sind, so wird dieser Fortschritt nicht zum kleinsten Teile der deutschen Wissenschaft zu danken sein, welche Feststellung keine Unterschätzung der angelsächsischen Leistungen bedeuten kann und soll.

Dementsprechend ist im Nachfolgenden der erste Hauptteil einer Darstellung der physikalisch-chemischen Grundlagen der Schwimmaufbereitung gewidmet, wie sie sich vom Standpunkte der modernen physikalischen Chemie ergeben und wie sie jeder Mann der Praxis, der an der Fortentwicklung der Schwimmaufbereitung und nicht nur ihrer mechanischen Ausübung interessiert ist, beherrschen sollte. Denn eine solche Beherrschung allein gestattet ihm, seine Experimente über das primitive Stadium des Probierens herauszuheben und zu scharf präzisierten Fragen an die Natur zu gestalten, auf welche eine eindeutige Antwort zu erwarten ist. Daran anschlie-

ßend werden dann vom gewonnenen Standpunkt aus die wichtigsten Arbeitstypen in chemischer und maschineller Hinsicht eine Erörterung finden, um schließlich die Schwimmaufbereitung im allgemeinen einer wirtschaftlichen Würdigung zu unterziehen.

In einem Anhang ist ein Verzeichnis der Deutschen Patentschriften und der sonstigen Literatur gegeben, welches letztere bei der Beschränktheit des verfügbaren Raumes und dem geradezu überwältigenden literarischen Material zur Frage auf Vollständigkeit allerdings keinen Anspruch erheben kann.

Die physikalisch-chemischen Grundlagen der Schwimmaufbereitung.

1. Geschichtlicher Überblick der Entwicklung der Theorien.

Die Zahl der die Theorie der Schwimmaufbereitung behandelnden Veröffentlichungen in der englischen und amerikanischen Fachliteratur ist außerordentlich groß. Berufene und Unberufene haben sich mit gleicher Hingabe an der theoretischen Deutung der praktisch zu beobachtenden Erscheinungen versucht, mit dem Resultat, daß nicht nur zwischen den Hypothesen und Theorien der einzelnen Autoren, sondern oft genug sogar beim selben Autor unvereinbare Widersprüche bestehen, die darin ihren Grund haben, daß jeder einzelne mehr oder weniger nur von den Erscheinungen ausging, die ihm aus eigener Anschauung bekannt waren, und dabei übersah, daß das Problem eine weit größere Mannigfaltigkeit besitzt, als man auf den ersten Blick zu glauben geneigt sein könnte.

So macht bis in die neueste Zeit hinein die Theorie der Schwimmaufbereitung den Eindruck eines Chaos, was allerdings nicht sowohl auf die teilweise unzureichende physikalisch-chemische Bildung wenigstens einer großen Anzahl der mit der Schwimmaufbereitung sich befassenden Praktiker zurückzuführen ist, sondern zum nicht geringen Teil auch darauf, daß in der Tat bis zum erst wenige Jahre alten Aufblühen der modernen Atomtheorie und weiter vor allem der Kapillar- oder Kolloidchemie das wissenschaftliche Rüstzeug fehlte, das es allein gestattet, zu einem einheitlichen Verständnis der oft höchst divergenten Vorgänge zu gelangen und sie als Ausfluß einfacher großer Gesetzmäßigkeiten von allgemeiner Geltung zu erkennen.

An dieser Aufgabe mußte die, wenn ich so sagen darf, „gebräuchliche“ Chemie und Physik, die der ungeheuren Plastizität des physikalisch-chemischen Geschehens, wie wir sie heute kennen, keine Rech-

nung trägt und tragen kann, naturgemäß versagen und es ist interessant zu sehen, wie wenig es namentlich den älteren Autoren gelang, selbst vollkommen richtig erkannte Einzelgesetzmäßigkeiten als Bausteine einer gut begründeten allgemeinen Theorie der Schwimmaufbereitung, die als solche für Forschungsarbeiten in der Richtung des kleinsten Aufwandes an Zeit und Arbeit die notwendige Grundlage ist, zu verarbeiten. Wie überall in einem solchen Falle übten plausibel erscheinende Modeanschauungen eine förmlich hypnotisierende Wirkung auf die Forscher aus und das Pendel der Erkenntnis schoß bald in der einen bald in der anderen Richtung über das Ziel.

Bei den ältesten Arbeiten richtete sich das Hauptaugenmerk in erster Linie auf die Beobachtung, daß Metalle und Sulfide mit metallischer Oberfläche eine „präferentielle Benetzbarkeit" oder „spezifische Affinität" gegenüber Ölen, Fetten und bituminösen Substanzen zeigen. Infolge dieser Eigenschaft werden sie von derartigen in die Trübe gebrachten Stoffen, die mit Wasser nicht mischbar sind, aufgenommen und steigen mit dem spezifisch leichten „Sammler" an die Wasseroberfläche (z. B. beim „alten" Elmoreprozeß).

Wenn man auch nicht in der Lage war, die ursächlichen Zusammenhänge bei dieser spezifischen Verwandtschaft von Sulfid bzw. Metall und Öl zu übersehen, ließen sich die Vorgänge bei den älteren, mit infolge der geringen Unterschiede im spezifischen Gewicht zwischen Wasser und Öl und dementsprechend geringen Auftriebes großen Ölmengen arbeitenden Verfahren von dieser Beobachtung aus durchaus verstehen. Von vornherein paßte zu einer allgemeinen Theorie der Schwimmaufbereitung auf dieser Grundlage aber zweierlei nicht. Das war einmal die Tatsache, daß Metalle und Metallsulfide neben einer Reihe sonstiger Substanzeu auf wässeriger Oberfläche auch ohne Öl schwimmen und sich gewinnen lassen, ferner die Beobachtung, daß Luft, allgemeiner gesprochen Gas unabweislich bei dem Prozeß des Schwimmens eine Rolle zu spielen schien, von der Unmöglichkeit einer einwandfreien Erklärung des Einflusses der Säure auf die Benetzbarkeit der Sulfide durch Öle noch ganz abgesehen. Der theoretische Ausweg schien immerhin gegeben. Man schrieb weitergehend einfach auch der Luft oder dem sonstigen Gase eine spezifische Verwandtschaft zu den Sulfiden zu, wobei sich ein langwieriger Streit darüber entspann, ob man die teilweise offenbar von Anfang an an die Sulfidteilchen gebundene Luft usw. als oberflächlich angelagert oder als im Mineral okkludiert aufzufassen hätte. Sehr bald erweiterte sich diese Auffassung noch mehr dahin, eine solche spezifische An-

ziehung auch zwischen Luft und Öl anzunehmen, was speziell für die Schaum-Schwimmverfahren als praktisch erschien. Auf der anderen Seite zog man die Anschauung von Bradford, daß Oberflächenspannungserscheinungen bei der Schwimmaufbereitung das Maßgebende wären, in den Vordergrund und diese wurde neben der präferentiellen Benetzung für lange Zeit gewissermaßen das Evangelium der Techniker. Bei der großen Bedeutung, die dieser Auffassung trotz der heute gebotenen Beschränkung ihrer Richtigkeit unter allen Umständen zukommt, sei hier näher darauf eingegangen:

Denkt man sich jedes Molekül einer Flüssigkeit von einer Anziehungszone kugelförmig umgeben, die man als „molekulare Wirkungssphäre" bezeichnet, so zeigt eine einfache Überlegung, daß an der Flüssigkeitsoberfläche alle hier wirkenden Kohäsionskräfte eine nach dem Innern der Flüssigkeit senkrecht zur Oberfläche gerichtete Resultante ergeben. Die Oberflächenschicht übt demgemäß auf die Flüssigkeit einen Druck aus, den man mit dem vergleichen kann, den ein aufgeblasener Luftballon auf die in ihm enthaltene Luft ausübt. Vergrößerung einer Flüssigkeitsoberfläche erfordert dementsprechend einen Aufwand von Arbeit, während ihre Verkleinerung zum Freiwerden von Arbeit führt.

Diese differentiale Arbeit dr ist, wenn man die Größe der Flüssigkeitsoberfläche mit S und ihren Zuwachs mit d S bezeichnet, nach Gauß

1. $$dr = \alpha \cdot dS.$$

Die Größe α der Gaußschen Formel ist die Spannung der Oberflächenschicht, gemessen durch eine Kraft, welche auf die Längeneinheit einer beliebigen auf der Flüssigkeitsoberfläche gelegenen Linie wirkt und zwar senkrecht zu dieser Linie und tangential zur Flüssigkeitsoberfläche. Man bezeichnet sie kurz als Oberflächenspannung, — wobei hier auf ihre letzten Endes fragliche Natur nicht weiter eingegangen sein soll, — die sämtlichen festen und flüssigen Stoffen zukommt, und in ihrer Größe sowohl von der Art der sich berührenden Stoffe und der Form der Oberfläche, als von der Temperatur, mit welcher sie in spezifischer Weise bei Steigerung ab-, bei Verminderung zunimmt, abhängig ist.

Die Oberflächenspannung nun galt allgemein als die die Erzpartikelchen an den Flüssigkeitsoberflächen tragende Kraft, die durch die verschiedene Benetzbarkeit der Stoffe durch die verwendeten Flüssigkeiten, insbesondere die Nichtbenetzbarkeit durch Wasser, in Wirkung gesetzt werden sollte.



Die Benetzbarkeit eines festen Körpers durch eine Flüssigkeit hängt von der relativen Größe der Kohäsion zwischen den Flüssigkeitsteilchen untereinander einerseits und zwischen ihnen und den Teilchen des festen Körpers andererseits ab. Ist die erstere überwiegend, so wird der feste Körper von der Flüssigkeit nicht benetzt, während im anderen Falle die Benetzung eintritt. Da sich eine Flüssigkeit ihrer Natur nach nur dann im Gleichgewicht befindet, wenn die auf ihre Teilchen wirkende Kräfteresultante in jedem Punkte der Oberfläche normal zu ihr gerichtet ist, ist dementsprechend an allen Berührungsstellen zwischen einer Flüssigkeit und einem festen Körper die Horizontalität der Flüssigkeitsoberfläche in charakteristischer Weise gestört. Die Flüssigkeitsgrenze steigt, wenn der feste Körper durch die Flüssigkeit benetzbar ist, randlich an ihm empor: Wasser an Glas. Ist er nicht benetzbar, so ist der Rand herabgedrückt: Quecksilber an Glas. Im ersteren Falle ist die Kraftresultante nach dem Innern des festen Körpers, im letzteren nach dem der Flüssigkeit gerichtet. Der Winkel, welchen diese Resultante im Berührungspunkt mit der Horizontalen, gemessen in der Richtung zum festen Körper, bildet, wird als Randwinkel bezeichnet. Er ist Null oder doch spitz, wenn die Flüssigkeit den Körper benetzt, stumpf im Falle der Nichtbenetzung und gibt seiner Größe nach scheinbar ein zuverlässiges Maß der Benetzbarkeit oder Nichtbenetzbarkeit, das sich auf verschiedene Weise leicht feststellen läßt.

Da nun, wie oben betont ist, in der Nichtbenetzbarkeit oder doch geringen Benetzbarkeit durch Wasser die Vorbedingung des Schwimmens spezifisch schwerer Körper auf wässerigen Flüssigkeiten gesehen wurde, war die Ausmessung zahlloser Randwinkel als Maß der Benetzbarkeit der wesentliche Inhalt der theoretischen Arbeit vieler englischer und amerikanischer Forscher während einer ganzen Reihe von Jahren.

Von den hier bestehenden Unterschieden gibt die nachfolgende, aus den Arbeiten Sulmans entnommene Tabelle eine Vorstellung:

Randwinkel in Graden für System Mineral: Wasser.

	Minimum	Maximum	Hysteresis
Kupferglanz . .	37,0°	87,0°	50,0°
Eisenpyrite . . .	25,5°	87,0°	61,5°
Molybdänit . . .	12,6°	62,5°	49,9°
Magnetit	56,5°	83,5°	28,0°
Quarz	19,5°	58,5°	39,0°
Glas	33,0°	39,5°	6,5°

Die Größe der Unterschiede, die in der Tat auch ausgesprochenen Unterschieden der Aufbereitbarkeit nach einem Schwimmverfahren entsprechen, springt ins Auge.

Und doch war die damit geschaffene Grundlage dringend der Verbesserung bedürftig, wie schon die Spalte „Hysteresis“ der Randwinkel beweist. Es zeigte sich nämlich, daß entgegen den ursprünglichen Annahmen, daß der Randwinkel nur von der Beschaffenheit des festen Stoffes und der Flüssigkeit abhängig sei, diese Voraussetzung nicht haltbar war. Der Randwinkel variierte sowohl mit der Provenienz und Vorgeschichte der festen Körper wie mit den geringsten Spuren von Verunreinigung in der Flüssigkeit und schließlich auch mit der Zeit der Einwirkung der Flüssigkeit auf den festen Körper, welch letzteres oben das Wort „Hysteresis“ besagt.

Hinzu kam noch etwas anderes. So gut verständlich die Randwinkeltheorie in Anbetracht der schlechten Benetzbarkeit der Öle durch Wasser bei präferentieller Benetzbarkeit der Sulfide durch Öle die Verwendbarkeit derselben zur Schwimmaufbereitung der Sulfide machte, so wenig war das bei Stoffen wie Alkoholen, Aminen usw. der Fall, die mit Wasser mischbar oder darin löslich sind und trotzdem sich als zum Teil sogar sehr gute „Flotationsmittel“ herausstellten.

Es zeigte sich nämlich dabei, daß, mindestens teilweise, hier die Erzpartikelchen gar nicht mehr auf den Oberflächen bzw. Grenzflächen Flüssigkeit: Gas getragen werden, also im wahren Wortsinne schwimmen, sondern in den Oberflächenschichten, ja nur an ihnen hafteten. Beobachtungen, die mit der Randwinkel- und Oberflächenspannungstheorie zu erklären zahlreiche Versuche gemacht sind, ohne aber, wenn man zwischen den Zeilen liest, die eigenen Urheber zu befriedigen. Vollkommen unverständlich blieb weiter der mit zunehmender Erfahrung immer deutlicher werdende ausschlaggebende Einfluß der verschiedenen Elektrolyte, speziell auch der Schwermetallsalze auf gewisse Prozesse bei kaum meßbarer Beeinflussung der Randwinkel, aus welchen sich praktisch die weitgehende Möglichkeit der differentiellen Schwimmaufbereitung ergab, d. h. der Trennung nicht nur von Sulfid und Gang, sondern auch von Sulfiden untereinander und schließlich die Möglichkeit der Aufbereitung oxydischer Erze, die sich bezüglich ihrer Randwinkel kaum vom Gang unterscheiden. Ferner hatte die Erfahrung sehr bald zur Verwendung von Ölmischungen geführt, soweit solche nicht schon in den natürlichen Ölen vorlagen. Die wasserunlöslichen Teile funktionierten durch

eine selektive Zusammenballung der Sulfidteilchen als Sammler, die wasserlöslichen durch Erniedrigung der Oberflächenspannung des Wassers und ihre Folgeerscheinungen als „Schaumbildner“, bei welchen Vorgängen sich der Randwinkeltheorie sehr große Schwierigkeiten boten. Schließlich ließ sich der überaus störende Einfluß selbst der winzigsten Mengen gewisser Kolloide, wie Saponin, auf die Schwimmaufbereitung nicht verstehen.

Nur durch die gezwungensten Konstruktionen ließ sich allen diesen Beobachtungen gegenüber die Oberflächenspannungs- und Randwinkeltheorie als allgemeingültig für die Schwimmaufbereitung aufrechterhalten. Bald wurden Stimmen laut, die eine eingehende Prüfung der theoretischen Grundanschauungen vom Standpunkt der Kapillarchemie und modernen Atomtheorie als dringend angezeigt betonten. Denn als maßgebend erschienen mehr und mehr die Gesetze der Adsorption und Koagulation, neben welchen die der Benetzbarkeit und Oberflächenspannung zwar mit in Frage kamen, aber doch immer stärker in den Hintergrund traten.

In dieser neuen Richtung nun hat sich die Forschung in etwa den letzten fünf Jahren bewegt, mit dem Resultat, daß der Kreis der nach einem Schwimmverfahren aufbereitbaren Erze sich ungeahnt erweiterte — ich verweise auf das am Schluß der Einleitung Gesagte — und auch die maschinellen Hilfsmittel sich vereinfachten und verbesserten, während gleichzeitig im Lichte der Kapillarchemie die scheinbaren Widersprüche einzelner Tatsachen zu den älteren Theorien in befriedigender Weise in einem umfassenden theoretischen Gesamtbild sich lösten, das nunmehr darzustellen sein wird.

2. Die bei der Schwimmaufbereitung der Erze wirksamen Kräfte.

Um von vornherein der Annahme vorzubeugen, daß mit der scharfen Betonung des kolloidchemischen Standpunktes etwa ein prinzipieller Gegensatz zwischen allgemeiner Chemie und Kolloidchemie behauptet werden soll, wie ein solcher leider teilweise Modesache geworden ist, möchte ich ausdrücklich hier betonen, daß nichts mir ferner liegt. Ich stehe vielmehr durchaus auf dem Standpunkt, den z. B. Wolfgang Pauli in neuester Zeit scharf dahin präzisiert hat[1]), daß der Tag nicht mehr ferne ist, an welchem, genau wie die Eiweißchemie, die Chemie der anorganischen Kolloide engültig als zum Gebiet

[1]) Anzeiger der Akademie der Wissenschaften, Wien, 1. VII. 1920; Fortschritte der allgemeinen Eiweißchemie, die Naturwissenschaften Nr. 47. 1920.

der sinngemäß erweiterten allgemeinen Chemie gehörig erkannt werden wird, in welcher letzten Endes die Valenzgesetze in durch die Arbeiten Werners modifizierter Fassung gelten, im Anschluß an die von v. Kossel, Fajans, Sommerfeld und vielen anderen ausgebaute Atomtheorie.

Da der Techniker in der Regel schon aus bloßem Zeitmangel über diese Gebiete wenig unterrichtet zu sein pflegt, soll ihrer möglichst einfachen Darstellung der nachfolgende Abschnitt gewidmet sein. Denn so weit ab von der Praxis sie scheinbar liegen, so nahe berühren sie sie in der Tat. Sie führen nicht nur das scheinbare Chaos der bei der Schwimmaufbereitung wirkenden Prinzipien auf eine letzten Endes recht einfache Grundformel zurück, sondern geben auch direkt das Handwerkszeug der Technik ab, mit welchem sie sich an die Lösung selbst der kompliziertesten Einzelaufgaben mit der Aussicht wagen darf, das gesteckte Ziel mit möglichst geringem Aufwande an Zeit und Mitteln zu erreichen.

Alle Materie baut sich anscheinend restlos aus Elektrizität auf, und zwar aus ihren beiden Arten: positiver und negativer Elektrizität. Von ihnen ist die letztere heute der am besten bekannte und durchforschte Baustein des Weltalls. Wir kennen sie in freiem Zustande, wie Sommerfeld sich ausdrückt, „sozusagen als abstrakte Elektrizität" in der Form der freien negativen Elementarladung von nach Millicans Messungen

2. $e = (4{,}774 \pm 0{,}004)\, 10^{-10}$ elektro-statischen oder
$e = (1{,}591 \pm 0{,}001)\, 10^{-20}$ elektro-magnetischen Einheiten als „Elektron", d. h. als den in der Ruhe masselosen, strukturell einstweilen noch nicht erforschten Ausgangspunkt oder, wenn man in hergebrachter Weise die Kraftrichtung von positiv nach negativ hin rechnet, Endpunkt elektrischer Kraftlinien, die wie die Lichtstrahlen von einem leuchtenden Punkte allseitig sich rings durch den Raum erstrecken bzw. aus dem Raum kommend in ihm vereinigen (s. Abb. 1). Der Durchmesser des Elektrons ist auf 10^{-12}—10^{-13} cm zu schätzen.

Freie Elektronen verschiedener Geschwindigkeit und damit verschiedener Masse bilden die β- und die Kathodenstrahlen und umkreisen ferner wie die Planeten die Sonne die den Zentralkörper dieser kleinen Weltsysteme bildenden Kerne der Atome der Elemente.

Der Bau der Atomkerne ist jedenfalls ein recht komplizierter und allem Anschein nach haben auch an ihm Elektronen teil. Ihre hier allein interessierende Eigenschaft ist aber, daß der Atomkern Träger einer für jedes Element charakteristischen Anzahl positiver elek-

trischer Elementarladungen ist, die nur in dieser Form bekannt und frei noch niemals beobachtet sind, so daß man außer dem dem Elektron gleichen Ladungsbetrage von ihnen nichts Näheres kennt.

Im Gegensatz zum ruhenden Elektron hat der ruhende Kern Masse; in Übereinstimmung mit ihm gehen von ihm ebenfalls Kraftlinien aus und zwar in um so größerer Zahl, je größer die positive Kernladung ist, die sich auf das Kernvolumen von ca. 10^{-12} cm Durchmesser zusammendrängt (s. Abb. 2).

Die Zahl der Kernladungseinheiten ist dabei in zweierlei Hinsicht von ausschlaggebender Bedeutung. Einmal ist sie gleich der Ordnungszahl des Elementes im periodischen System und damit ungefähr gleich dem halben Atomgewicht. In zweiter Linie ist die Kernladungszahl

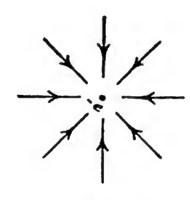


Abb. 1.
Das Elektron und sein Kraftfeld.

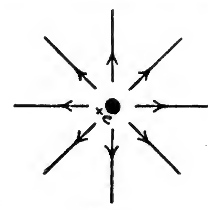


Abb. 2.
Wasserstoffkern mit Kraftfeld.

gleich der Zahl der Elektronen, die, auf durch das Quantengesetz geregelten oft komplizierten Bahnen den Kern umkreisen (s. Abb. 3).

Die letztere Beziehung wird klar, wenn man sich vergegenwärtigt, daß in dem Mikrokosmos Atom die Gravitationsanziehung durch die elektrische Anziehung nach dem Gesetz von Coulomb ersetzt ist, mithin, um ein neutrales Atom zu liefern, der Kern mit seinem bestimmten Gehalt an positiven Elementarladungen die gleiche Anzahl negativer Elementarquanten absättigen muß. Je nach der Konfiguration des Atoms können nun bezüglich der Absättigung aller Ladungen untereinander drei Fälle eintreten, die sich in der Natur auch alle verwirklicht finden.

1. Sie kann eine sehr genaue sein. Dann ist das Atom ein sehr indifferentes Gebilde, wie es die Atome der Edelgase Helium, Argon usw. repräsentieren.
2. Bei Gleichheit der Kernladungen und Elektronenzahlen kann namentlich bei komplizierteren Atomen ein Überschuß an positiver

Ladung bestehen. Dann muß es unter geeigneten Bedingungen zur Anlagerung überschüssiger negativer Elementarladungen: Elektronen in eigenen Bahnen um den Kern an das Gebilde kommen und aus dem neutralen Atom wird ein nunmehr negatives Ion, wie es die elektronegativen Halogene z. B. ergeben.

3. Bei Gleichheit der Kernladungen und Elektronenzahlen kann namentlich in den äußeren Elektronenbahnen ein Überschuß an negativer Ladung bestehen. Dann kann das Atom unter geeigneten Umständen mit Leichtigkeit Elektronen verlieren. Es wird zum positiven Ion, z. B. der Metalle.

Der Vorgang unter 2. und 3: die Bildung von Ionen kann dadurch verhindert werden, daß beim Zusammentreffen von Atomen gleicher Art eine Konfigurationsänderung derselben unter Verschiebung und

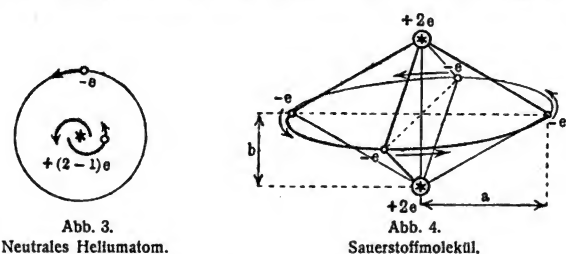


Abb. 3.
Neutrales Heliumatom.

Abb. 4.
Sauerstoffmolekül.

Verschmelzung der Elektronenbahnen stattfindet, die als solche eine erhöhte Absättigung aller Ladungen bedingt. Das ist der Fall bei der Bildung von Molekülen der Elemente (s. Abb. 4), die mit Ausnahme der einatomigen Edelgase alle aus mehreren Atomen bestehen.

Treffen entgegengesetzt geladene Ionen, deren Wertigkeit von der Zahl der fehlenden beziehungsweise überschüssigen Elektronen abhängt, miteinander zusammen, so kommt es durch Betätigung dieser „Hauptvalenzen“, d. h. eben der mehr oder weniger ungesättigten elektrischen Elementarladungen zur „chemischen Reaktion“, d. h. der Bildung von aus verschiedenen Elementaratomen zusammengesetzten Molekülen der chemischen Verbindungen.

Infolge des mehr oder weniger stark diffusen Charakters der die Atomverkettung bewirkenden Felder und der aus dem verschiedenen Maß der freien Ladungen folgenden nur ausnahmeweise genauen Absättigung aller Ladungen folgt aber, daß auch dann, „wenn der Valenz-

zahl nach zu schließen das Bindevermögen der einzelnen Atome erschöpft ist, diese doch in den meisten Fällen noch die Fähigkeit besitzen, sich unter Bildung ganz bestimmter Atombindungen am weiteren Aufbau komplexer Moleküle zu beteiligen", die man mit Werner als Koordinationsverbindungen bezeichnet.

Anders ausgedrückt: es bleiben stets mehr oder weniger Nebenvalenzen bestehen, die nicht nur den Atomen als solchen, sondern auch den Molekülen und weiter gehend allen stofflichen Komplexen an allen Grenzflächen zukommen, wo es infolgedessen je nach der Natur der zusammengebrachten Stoffe zur mehr oder weniger festen Anlagerung der Substanzen aneinander kommen muß, die man letzen Endes als die Bildung hochkomplexer Verbindungen aufzufassen hat, die sich nachträglich unter Umständen durch Übergang in Hauptvalenzbindungen vereinfachen oder durch sonstige im engeren Sinne chemische Prozesse weiter komplizieren können. Damit aber ist — und hierdurch ist der Anschluß an die vorliegenden technischen Fragen erreicht — das Wesen der dem Verfahren der Schwimmaufbereitung zugrundeliegenden Adsorption gegeben, die demnach als bloßer Sonderfall der allgemeinen chemischen Bindung erscheint, die ihrerseits ebenso wie alle Kohäsions- und sonstigen mechanischen Kräfte letzten Endes auf elektrostatische Erscheinungen mindestens in der Hauptsache zurückgeht. Inwieweit eventuell elektromagnetische Felder eine Rolle spielen, ist noch unentschieden. Wie man heute jeden Kristall als Riesenmolekül auffassen muß, muß man dieses weitergehend auch für jede und sei es noch so lockere Aneinanderlagerung verschiedener Substanzkomplexe tun und jede an einer Grenzfläche auftretende Potentialdifferenz, sei sie mechanischer, chemischer oder sonstiger Natur, deren Ausgleich durch Anlagerung von Substanz im weitesten Sinne des Wortes aus der Nachbarschaft, also auch durch Adsorption disperser Teilchen verringert wird, ist ihrem letzten Wesen nach in der Hauptsache elektrostatisch.

Es versteht sich von selbst, daß alle Adsorptionsvorgänge erst dann ein merkbares oder gar auffallendes Ausmaß erreichen können, wenn auf kleinem Raum große Grenzflächenwerte ins Spiel kommen, d. h. wenn die Dispergierung der in Frage stehenden Stoffe eine genügend hohe ist. Das ist ausgesprochenermaßen erst bei kolloider Verteilung der Fall, d. h. bei einem Durchmesser des Einzelteilchen von weniger als 10^{-4} cm, wo folgerichtig hinabreichend bis zur molekularen Größenordnung 10^{-8} das Reich der Kolloid- oder Kapil-

larchemie beginnt, dessen Gesetze jedoch folgerichtig, wenn auch oft genug wegen der geringen Empfindlichkeit unserer Meßmethoden nicht experimentell nachweisbar, für alle dispersen Systeme, also auch grobe Suspensionen wie die Erztrüben gelten.

Dieses Reich nun wird beherrscht durch die Konzentrationsfunktion, auch recht unglücklich „Adsorptionsisotherme" genannt, deren einfachste Form, die jedoch für die hier interessierenden Betrachtungen genügt, lautet:

3. $$y = K \cdot x^b.$$

x bedeutet in dieser Gleichung, die einer gegen die Abszissenachse konkaven Kurve entspricht, die Konzentration des „gelösten", d. h. verallgmeinert: des in einer Flüssigkeit relativ feinst-dispergierten Stoffes, des Adsorbendums, y die von der Mengeneinheit des relativ gröber dispergierten Stoffes: des Adsorbens festgehaltene Menge. K und b sind spezifische Konstanten, von welchen b in der Regel zwischen 0,1 und 0,8 liegt, während K sehr stark variieren kann. Wird b gleich der Einheit, so geht die Konzentrationsfunktion über in das bekannte Henrysche Gesetz, nach welchem die Absorption oder Lösung von Gasen in Flüssigkeiten verläuft, als dessen allgemeinster Fall mithin die Konzentrationsfunktion erscheint.

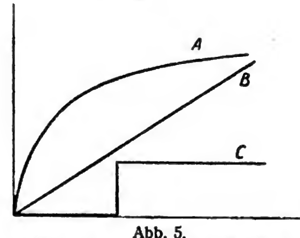


Abb. 5.
Schema der Konzentrationsfunktionen bei Sorption, Lösung und chemischer Verbindung.

Wird andererseits b = 0, so erhält damit, da $x^0 = 1$ wird, y einen konstanten Wert: nämlich K. Es entsteht eine stöchiometrische Verbindung, bei welcher sich die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes durch weitere Zufuhr von Reagens nicht verändert. Abb. 5 gibt von den zugehörigen Kurven eine schematische Vorstellung.

Es könnte beim ersten Blick erscheinen, als wenn eine Anordnung dieser anscheinend so wesensverschiedenen Kurven bzw. ihrer Gleichungen unter einem gemeinsamen Gesichtspunkt nicht möglich ist. Insbesondere die Kurve der Adsorption scheint mit der der chemischen Verbindung nicht das mindeste zu tun zu haben. Und doch ist die Verwandtschaft eine sehr enge. Der Unterschied ist ganz einfach

dadurch bedingt, daß das einzelne Ion oder Molekül, wie es Voraussetzung einer chemischen Verbindung ist, gewissermaßen von allen Seiten für seinen Reaktionskontrahenten zugänglich ist. Beim Molekularkomplex, wie ein solcher auch bei feinster kolloidaler Verteilung, erst recht natürlich in gröberen dispersen Systemen vorliegt, ist das aber nicht der Fall. Nur die Moleküle der Grenzfläche des Teilchens sind hier ohne weiteres dem Angriff frei. Nur hier kann also ohne weiteres die Reaktion eintreten, während die mehr nach dem Inneren gelegenen Schichten nur mit den Molekülen oder Ionen reagieren können, die, sei es dynamisch durch die Wärmebewegung der Oberflächenmoleküle, sei es durch einfache Diffusion ins Innere des Teilchens dringen, ein Vorgang, der unter Umständen in relativ langen Zeiträumen bis zum vollen Reaktionsablauf führt, unter Umständen aber auch durch, grob sinnlich gesprochen, Verstopfung der Wege: Diffusionshemmung vorher sein Ende erreicht.

Letzteres ist, namentlich bei gröberen Dispersionen, die Regel, wobei die Diffusionshemmung außerdem noch gegenüber verschiedenen Adsorbenden verschieden schnell auftritt. Das praktische Ergebnis aber ist das Bild der Konzentrationsfunktion, die, wie gleichzeitig erhellt, aber insofern nur eine Näherung an die tatsächlichen Verhältnisse vorstellt, als sie auf den überall zu erwartenden Endzustand: den Sättigungswert des Adsorbens gegenüber einem bestimmten Adsorbendum keine Rücksicht nimmt. Ein Eingehen darauf würde hier zu weit führen.

Ist an einer Grenzfläche bereits ein Stoff adsorptiv gebunden, und das ist außer bei ganz reinen Stoffen im absoluten Vakuum immer der Fall, und kommt diese so veränderte Fläche mit einem zweiten in Berührung, so ist zweierlei möglich. Entweder die Bindung des ersten Stoffes ist verhältnismäßig locker und es kommt unter Ausgleich der Kräfte zu einer allmählichen mehr oder weniger vollständigen Verdrängung des ersten Stoffes durch den zweiten, bis sich ein Gleichgewicht der Adsorption einstellt. Dann ändert sich allmählich die „Benetzbarkeit", die auch nichts weiter als ein Spezialfall der Adsorption ist, und steigt von einem Minimum auf ein Maximum unter stetiger Abnahme des Randwinkels, der also eine deutliche Hysteresis zeigt, die zum Teil allerdings auch schon aus dem normalen Verlauf der Adsorption als solcher sich ergibt[1]). Oder die Bindung des ersteren

---

[1]) Die von amerikanischen Autoren, speziell Edser, vertretene Anschauung, daß nur das letztere Moment zur Erklärung der Hysteresis heranzuziehen sei, die Luftadsorption dagegen nicht, da sie sich experimentell nicht nachweisen läßt, beruht auf einer sehr wesentlichen Überschätzung der Feinheit der Gasmeßmethoden.

Stoffes ist eine so feste, daß sie durch Berührung mit dem zweiten nicht oder nur schwer gestört werden kann. Dann wirkt naturgemäß der ganze Komplex so, als ob er ganz aus dem erst-adsorbierten Stoffe, bzw. der Haupt- oder Nebenvalenzverbindung desselben mit dem ursprünglichen Adsorbens bestände, wenigstens während kürzerer oder längerer Zeiträume. Das ist bei der Schwimmaufbereitung z. B. beim „geölten" Mineral gegenüber den Gasblasen der Fall, mit welchen dieses gewissermaßen ein neues hochkomplexes Molekül bildet.

Nicht die Ausnutzung von Oberflächenspannungen usw. ist also nach der hier vertretenen Auffassung, zu welcher sich mehr und mehr alle Experimentatoren bekennen, bei der modernen Schwimmaufbereitung der Erze nach Schaumverfahren der springende Punkt, sondern die Leitung der in der Erztrübe durch Zusatz von Reagentien sich abspielenden adsorptiven und im engeren Sinne des Wortes chemischen Prozesse in der Weise, daß unter Ausnutzung der elektro-statischen Kräfte adsorptive hochkomplexe Riesenmoleküle, d. h. Verknüpfungen von Erzteilchen (mit oder ohne Vermittlung von Zwischenmitteln) mit Gasblasen mit möglichst geringem spezifischen Gewicht entstehen, die sich infolgedessen an der Oberfläche der Trübe häufen und gewinnbar sind. Ist es möglich, dabei durch geschickte Wahl der Reagentien die Oberflächenspannung mit ins Spiel zu bringen, d. h., das zu trennende Mineral ins Innere der Gasblasen zu befördern, so daß es auf der Phasengrenze gasförmig-flüssig schwimmt, so wird, da es hier für äußere Störungen nahezu unangreifbar ist, der Endzweck um so sicherer erreicht und dieser Effekt ist daher stets nach Tunlichkeit anzustreben. Allgemein betrachtet ist das aber ein Extrem von sekundärem Charakter, das unter keinen Umständen als gemeinsames Erklärungsprinzip für die Vorgänge bei der Schwimmaufbereitung benutzt werden darf, die ihrem Wesen nach adsorptive, noch genauer ausgedrückt, elektrostatische Prozesse sind. In der Verkennung dieses Umstandes liegt der Fehler der älteren Theorie, die zur exzeptionellen Bevorzugung der Öle als Reagentien und Beschränkung auf Metallsulfide führte, während seine Erkennung den Weg für den neuerlichen Aufschwung der Verfahren durch Einbeziehung zahlloser neuer Reagenzien, die keine Öle und Fette sind, und auch der nicht-sulfidischen Erze freigemacht hat.

3. Der Mechanismus der in der Erztrübe sich abspielenden Vorgänge.

Nimmt man die Anschauung, daß, von den noch fraglichen elektromagnetischen abgesehen, elektrostatische Kräfte es sind, die den Ablauf der Vorgänge in der Erztrübe beherrschen und im besonderen zur Bildung der schwimmenden Komplexe Erzteilchen — (Zwischenmitel) — Gasblase führen, zur Grundlage, so ergibt sich nach dem Vorhergesagten, daß zwei Gesichtspunkte bei der Betrachtung dieser Vorgänge im einzelnen eingehend verfolgt werden müssen:

1. die Wirkung der Nebenvalenzen, d. h. der atomaren und molekularen Restfelder, woran sich der Einfluß von verschiedenen Dielektrizitätskonstanten schließt,
2. die Wirkung der Hauptvalenzen, d. h. der mehr oder weniger gänzlich ungesättigten Elementarladungen.

Das oben über die Nebenvalenzen bereits Gesagte läßt sich mit Werner als Ausgangspunkt der Betrachtung dahin noch weiter präzisieren, daß „als Nebenvalenzen Affinitätswirkungen bezeichnet werden, welche die stabile Verkettung von Radikalen, die als selbständige Moleküle beständig sind, vermitteln können“[1]). Durch Nebenvalenzen können also Komplexe, wie z. B. $—OH_2$, $—NH_3$, —ClK usw. miteinander verkettet werden, d. h. Komplexe, die die klassische Chemie als gänzlich neutrale Moleküle zu betrachten gewohnt war.

Die Absättigung der Nebenvalenzen erfolgt dabei in enger Parallelität zu der der Hauptvalenzen in der Weise, daß solche Elemente dafür in erster Linie in Frage kommen, „deren Hauptvalenzverbindungen mit dem betreffenden Element bevorzugt oder durch Beständigkeit ausgezeichnet sind“.

So bilden „die Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle, deren Oxyde sich durch Beständigkeit auszeichnen, durch Addition von Wasser oder Alkoholen gut charakterisierte Hydrate und Alkoholverbindungen; die durch beständige Sulfide charakterisierten Elemente geben Additionsprodukte mit Alkylsulfiden, so z. B. Silber-, Quecksilber- und Platinsalze, und andere dieser Elemente, wie Eisen, Arsen, Antimon, zeichnen sich durch die Fähigkeit zur Bildung von Sulfosalzen aus. Die durch ihre Beständigkeit ausgezeichneten Halogenverbindungen der Platinelemente liefern wohl charakterisierte und sehr

[1]) A. Werner: Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie (Braunschweig 1920), 64/65.

beständige Halogenosalze, so z. B. die Platinchloride, Goldchlorid, Palladiumchlorid usw."

Wenn man sich vergegenwärtigt, daß weitaus der Mehrzahl aller Elemente insbesondere allen mit mehrwertigen Ionen oder höherem Atomgewicht die Fähigkeit der „koordinativen Bindung" anderer zukommt, ergibt sich von selbst als logische Folge, daß die Zahl der auf diese Weise möglichen und in sehr vielen Fällen auch bereits experimentell nachgewiesenen Mischverbindungen praktisch unbeschränkt ist, da ja die Fähigkeit der Atome, sich durch Nebenvalenzen zu verketten, durch ihre Zugehörigkeit zu einem Molekülverbande nur eine quantitative und zuweilen qualitative Änderung, aber keine Aufhebung erfährt.

So ist die Bildung von mehr oder weniger festen „Additionsprodukten", die wenn nicht immer so doch oftmals als solche neue Reaktionen zeigen, die von denen beider Komponenten durchaus verschieden sind, insbesondere auch was die Löslichkeit in Wasser, Benetzbarkeit usw. anbelangt, bei jedem Zusammentreffen von Substanzen eine allgemein verbreitete Erscheinung, die freilich je nach der Natur der ins Spiel kommenden Atome in quantitativ wie qualitativ sehr verschiedenem Grade auftritt. Werner schreibt[1]):

„In der Sauerstoffgruppe sind sowohl die anorganischen als auch die organischen Oxyde und Sulfide in hohem Maße anlagerungsfähig; bei den anorganischen Seleniden tritt diese Eigenschaft schon sehr zurück und bei den anorganischen Telluriden ist sie bis jetzt überhaupt noch nicht beobachtet worden. Dagegen zeigt sie sich bei den organischen Seleniden in ausgesprochener Weise. In der Stickstoffgruppe endlich kennt man mit Ausnahme des Ammoniaks nur wenige anorganische, dagegen unzählige organische Nitride, die anlagerungsfähig sind, und beim Phosphor und Arsen verschiebt sich das Verhältnis noch mehr zugunsten der organischen Verbindungen; denn Phosphine und Arsine geben den Ammoniak-Additionsprodukten vollkommen entsprechende Verbindungen."

Man muß sich dabei über einen Punkt klar sein: daß nämlich zum chemischen Nachweis eines koordinativ gebildeten neuen Stoffes eine gewisse nicht unbeträchtliche Beständigkeit gegenüber äußeren Einflüssen gehört. Weitaus die Mehrzahl aller derartigen Verbindungen können eine solche zu ihrer Isolierung nötige Beständigkeit nun aber unter keinen Umständen besitzen, müssen jedoch

---

[1]) l. c. 324.

trotzdem, wie andersartige Untersuchungen zeigen, als vorübergehend existierend angenommen werden. Man kann infolgedessen sagen: Alle Adsorptionserscheinungen haben in der Bildung solcher Anlagerungsverbindungen ihren Grund, die dementsprechend in der Erztrübe bei der Schwimmaufbereitung eine sehr wichtige Rolle spielen.

In voller oder wenigstens angenäherter Reinheit, lassen sich derartige auf die Bildung von labilen Koordinationsverbindungen zurückgehende Adsorptionsprozesse in wässerigen Gemischen allerdings in der Mehrzahl aus analytischen Gründen nur schwierig studieren, relativ leicht dagegen, wenn man das feste Adsorbens dem nahezu gesättigten Dampf des zu untersuchenden Adsorbendums aussetzt, ein Verfahren, auf welchem die Bestimmung der Hygroskopizität nach Mitscherlich beruht. Einige charakteristische von mir ermittelte Werte dieser Art gibt die nachstehende Tabelle (Mittelwerte aus je zwei Bestimmungen).

Es lagerten je 100 g an in g bzw. Mol von:

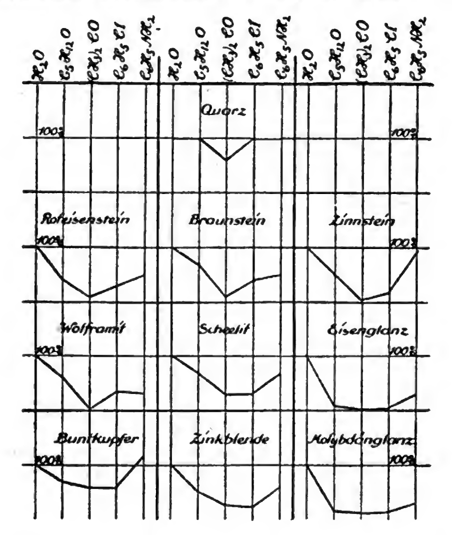
	Wasser		Amylalkohol		Aceton		Chlorbenzol		Anilin	
	g	Mol	g	Mol	g	Mol	g	Mol	g	Mol
Quarz . . .	1,080	$60{,}0 \cdot 10^{-3}$	1,085	$12{,}3 \cdot 10^{-3}$	0,675	$11{,}6 \cdot 10^{-3}$	1,070	$10{,}0 \cdot 10^{-3}$	1,000	$10{,}8 \cdot 10^{-3}$
Roteisenstein .	0,350	19,4 „	0,140	1,6 „	0,043	6,7 „	0,106	1,0 „	0,164	1,8 „
Braunstein . .	0,820	45,5 „	0,622	7,0 „	0,130	2,2 „	0,350	3,2 „	0,418	4,5 „
Zinnstein . .	0,035	1,9 „	0,018	0,2 „	0,001	0,0 „	0,007	0.0 „	0,030	0,3 „
Wolframit . .	0,073	4,1 „	0,043	0,5 „	0,007	0,0 „	0,032	0,3 „	0,028	0,3 „
Scheelit . . .	0,083	4,6 „	0,062	0,7 „	0,022	0,4 „	0,029	0,3 „	0,062	0,7 „
Eisenglanz . .	0,175	9,8 „	0,012	0,1 „	?	?	0,007	0,0 „	0,050	0,5 „
Buntkupfererz	0,110	6,1 „	0,074	0,8 „	0,060	1,0 „	0,065	0,6 „	0,127	1,3 „
Zinkblende . .	0,158	8,8 „	0,078	0,8 „	0,046	0,8 „	0,039	0,4 „	0,107	1,1 „
Molybdänglanz	0,590	32,8 „	0,083	0,9 „	0,080	1,4 „	0,100	0,9 „	0,222	2,4 „

Die Werte sind nur für den einzelnen Stoff gegenüber den verschiedenen Reagenzien vergleichbar, nicht aber für die verschiedenen Adsorbentien untereinander, da jedes derselben, trotzdem alle Mineralien durch Sieb 250 getrieben sind, dennoch verschiedene Korngrößenverteilung und damit Oberflächenentwicklung gegenüber den anderen zeigt, die sich höchstens näherungsweise feststellen läßt. Ein Vergleich in Einzelheiten würde mithin nur zu Fehlschlüssen führen. Die Daten der Tabelle sind jedoch auch ohne diese Möglichkeit des Vergleichs der Erze untereinander sehr instruktiv und illustrieren das außerordentlich verschiedene Verhalten derselben gegenüber den angewendeten Reagenzien auf das deutlichste. Der generelle Unterschied zwischen den einzelnen Erzen tritt mit voller Klarheit hervor. Einen noch besseren Überblick vermittelt die graphische Darstellung auf Tafel 1.

Läßt man eine solche Adsorption in einem wässerigen Medium vor sich gehen, wo dann auf etwa vorhandene Elektrolyte aus sofort zu erörternden Gründen sorgfältigst Rücksicht zu nehmen ist, so müssen, so weit es sich um oberflächenaktive, d. h. die Oberflächenspannung des Wassers erniedrigende und in der Grenzfläche flüssig-gasförmig sich anreichernde Reagenzien handelt, die den Erzpartikeln anhaftenden Schichten Reagens als Bindemittel zwischen Luft- oder

Tafel I.

Schematische Adsorptionskurven bezogen auf Wasser = 100.



Gasblase und Erzpartikel wirken, d. h. also, der ganze Komplex muß zum Schwimmen kommen. Die mit Anilin- und Naphtylaminderivaten, mit Alkoholen und Äthern ohne Verwendung von Ölen oder kolloidal gelösten Stoffen arbeitenden Schwimmverfahren machen von dieser Erscheinung praktischen Gebrauch.

Da es sich hier gewissermaßen um „gezieltes Schießen" handelt, insofern, als die Bildung wohldefinierter Komplexverbindungen zwischen Reagens und Erzmolekül, ja sogar bestimmter molekularer Gruppen

und Atome untereinander angestrebt wird, z. B. Metallatome und NH_2-Gruppe, sind die erzielten Konzentrate bei richtiger Leitung des Prozesses durch sehr große Reinheit ausgezeichnet und die Differenzierung läßt sich sehr weit treiben. Diesen großen Vorteilen steht aber auch eine Reihe von Nachteilen gegenüber. Einmal sind die die Bindung vermittelnden Restfelder relativ schwach, d. h. die Komplexe sind wenig fest und die Tragkraft des Schaumes und mit ihr die Erschöpfung des Gutes ist eine ziemlich geringe, wenn die Teilchengröße nicht sehr gering, d. h. die Mahlung sehr fein ist. In gleicher Richtung wirkt ferner der Umstand, daß bei der Bildung derartiger Additionskomplexe, wie sie hier in Frage stehen, eine Störung der Homogenität des ganzen dispersen Systems, d. h. eine Sammelwirkung durch selektive Koagulation oder Überlastung, im kolloid-chemischen Sinne gesprochen gröberer, Reagenztröpfchen mit Mineral nicht erfolgt, vielmehr jedes einzelne Erzteilchen vom anderen getrennt bleibt, wie man z. B. an dem Ausbleiben der Koagulation von feinsten Suspensionen der Metallammoniake bildenden Metalle in Sulfid- oder sonstiger Form bei der Behandlung mit Ammoniak oder Aminen sehr gut beobachten kann. Bei einigermaßen armen Roh-Erzen, wo jedes aufsteigende Gasbläschen auf seinem Wege nur wenige Erzpartikel trifft, ist demgemäß von einer vollen Ausnutzung seiner Tragkraft keine Rede und die Erschöpfung des Gutes bezw. das Ausbringen ist relativ niedrig. Weiter sind alle störenden Einflüsse, wie Wechsel im Elektrolytgehalt, Änderungen der Temperatur hier von erhöhter Bedeutung und der Prozeß bedarf einer besonders gründlichen Überwachung, um technisch brauchbar zu sein.

Es ist unter diesen Umständen kein Wunder, daß alle wesentlich auf koordinativen Bindungen, zum größten Teil ohne daß es den Erfindern bewußt zu sein scheint, beruhenden Schwimmverfahren erst der Neuzeit angehören und noch sehr der Entwicklung bedürftig sind, trotzdem man ihre Vorteile: größere Reinheit der Konzentrate so sehr schätzt, daß man z. B. mit der Verwendung des α-Naphtylamins „eine neue Epoche in der Schwimmaufbereitung" angebrochen glaubte. Daß die bewußte Aufnahme des Prinzips eine solche bedeuten kann, kann wohl kaum bezweifelt werden, doch wird es zu seiner technisch sicheren Nutzung noch vieler experimentellen Arbeit bedürfen.

Eine ernste Störung der feinen, sich dabei abspielenden Vorgänge, wie der Schwimmaufbereitung überhaupt, deren Maß zurzeit noch keineswegs völlig zu übersehen ist, bildet schon die Verschiedenheit der Dielektrizitätskonstanten der einzelnen Trübekomponenten,

die insofern zu einer Einführung erheblicher elektrostatischer Kräfte führt, als jede Substanz in Berührung mit einer anderen mit verschiedener Dielektrizitätskonstanten ein elektrisches Potential erhält. Und zwar ist jeweils der Stoff mit der höheren Dielektrizitätskonstanten gegenüber dem mit der niedrigeren positiv geladen.

In einer Erztrübe liegen unter Ausschluß des Einflusses von Elektrolyten die folgenden Verhältnisse vor: die Dielektrizitätskonstante der metallisch leitenden Erze nähert sich dem Werte unendlich, die des Wassers ist ungefähr 80, die der metallisch nicht leitenden Erze und der Gangarten schwankt zwischen 2 und 11, die organischer bei der Schwimmaufbereitung verwendeter Substanzen zwischen 2 und 35, die der Gase beträgt rund 1. Es versteht sich also von selbst, daß namentlich bei gegenseitiger Reibung, wie sie nicht nur beim Vermahlen der Erze vorhanden ist, sondern auch in der bewegten Trübe dauernd stattfindet, in der Regel recht erhebliche Berührungspotentialdifferenzen, von Strömungsströmen noch ganz abgesehen, auftreten müssen, die zur Bildung unter Umständen höchst unerwünschter, auf jeden Fall aber ohne Einführung stärkerer elektrischer Kräfte gänzlich unkontrollierbaren Komplexe führen.

Solche in einer Trübe verfügbaren stärkeren elektrischen Kräfte nun stellen die freien Hauptvalenzen dar, auf deren in neuester Zeit immer bewußter werdender Ausnutzung weitaus die Mehrzahl aller Schwimmverfahren beruht und deren Auftreten und Wirkungsweise dementsprechend eine besonders eingehende Behandlung erfahren müssen:

„Als Hauptvalenzen sind Affinitätswirkungen zu bezeichnen, deren Sättigungswert durch denjenigen des Wasserstoffatoms oder ihm äquivalenter Gruppen gemessen werden kann“ (Werner). Es handelt sich bei den Hauptvalenzen mithin um Ladungsgrößen sehr beträchtlichen Ausmaßes von der genauen oder unter gewissen Umständen genäherten Ladungshöhe der Elementarladung von $(4{,}774 \pm 0{,}004)\ 10^{-10}$ elektrostatischen Einheiten. Daß am Atom derartige Ladungen durch Abspaltung oder Anlagerung von Bahnelektronen auftreten und dadurch das Atom in ein je nach der Lage des Falles positives oder negatives, ein oder mehrwertiges Ion verwandelt wird, ist oben auseinandergesetzt. Nun hat man es bei weitaus der Mehrzahl der für die Schwimmaufbereitung in Frage kommenden Stoffe nicht mit Elementen, sondern mit ihren Verbindungen zu tun, d. h. mit mehr oder weniger komplizierten Molekülen. Bei solchen besteht die Möglichkeit der Abspaltung

oder Anlagerung freier Elektronen natürlich nicht mehr, d. h. sie besitzen präzise ausgedrückt keine „Elektroaffinität". Dieser Mangel wird aber in vollstem Maße, namentlich in wässeriger Lösung, wettgemacht durch das Auftreten der elektrolytischen Spaltung der Moleküle, d. h. ihre Aufspaltung in die sie zusammensetzenden Ionen.

Diese Aufspaltung ist bei gelösten Stoffen eine so allgemein bekannte und bis in ihre Einzelheiten beherrschbare Erscheinung, daß ein näheres Eingehen darauf sich erübrigt. Die Anwendung des gleichen Gesichtspunktes auf die nach landläufiger Auffassung unlöslichen Erze und Gangmineralien könnte dagegen im ersten Augenblicke als sehr kühn erscheinen. Eine eingehendere Überlegung aber zeigt sofort, daß dem durchaus nicht so ist. Absolut in Wasser unlöslich ist überhaupt kein Stoff. Auch die „unlöslichen" Erze und sonstigen Gesteinskomponenten gehen, wenn auch in oft noch so minimalem Grade bei Berührung mit Wasser in Lösung, auch sie dissoziieren in ihre Ionen, wodurch der Anstoß zum Auftreten freier Ladungen gegeben ist.

Diese freien Ladungen sitzen naturgemäß bei den aus vielen Molekülen bestehenden Masseteilchen an den Oberflächen, allgemeiner Grenzflächen, derselben. In manchen Fällen wird man diesen Vorgang so aufzufassen haben, daß von den Molekülen der Grenzflächen einfach einzelne Ionen abdissoziiert werden, die nach der modernen Auffassung der Kristalle als solche im Raumgitter vorhanden sind und, namentlich bei Bewegung der Teilchen relativ zur Flüssigkeit, in diese gehen, während der entgegengesetzt geladene Molekül-Rest im Kristallgefüge verbleibt, diesem eine oberflächliche Ladung erteilend. Sommerfeld hat derartige in allen Dispersionen auftretende geladene Massenteilchen sehr glücklich als Makro-Ionen bezeichnet. Für den soeben besprochenen Fall wird man sie weitergehend „primäre Makro-Ionen" nennen dürfen.

Der Vorgang der spezifischen Aufladung der dispersen Teilchen kann aber auch anders verlaufen, auch wenn man nur reine Stoffe in Betracht zieht, und es dürfte im Einzelfalle oft kaum zu entscheiden sein, welche Möglichkeit gerade in Betracht kommt. Es kann nämlich bedingt durch die Restfelder eine Adsorption eines der gebildeten Ionen nachträglich erfolgen, auf welche Weise genau das gleiche Makroion, dieses Mal aber sekundär, entsteht.

Diese sekundäre Makroionenbildung, d. h. Aufladung disperser Massenteilchen durch Ionenadsorption, ist, wie nach den

obigen Ausführungen über die allgemeine Möglichkeit des Entstehens von Additionsverbindungen selbstverständlich, nun natürlich keineswegs auf die Anwesenheit des gleichen Stoffes in der Lösung neben den kolloidalen oder grobdispersen Partikeln beschränkt.

Da mit jeder Substanz eine sehr große Reihe anderer Stoffe Additionsverbindungen eingehen kann, wobei allerdings der artgleiche Stoff, aber weiter auch mit Rücksicht auf ihre Kristallstruktur verwandte Substanzen in gewissem Grade neben solchen von besonderer Molekulargröße und entsprechender Restfeldwirkung bevorzugt sind, können alle in der Lösung etwa vorhandenen Moleküle in dieser Richtung spezifisch wirksam werden und werden es in der Tat. Es hängt dann nur von der elektrolytischen Spaltbarkeit dieser Moleküle ab, ob und wie freie Ladungen an den Grenzflächen der Massenpartikelchen in Erscheinung treten, wobei es eine Frage von nur akademischer Bedeutung ist, ob sofort freie Ionen adsorbiert werden, d. h. die Aufladung durch direkte Ionenadsorption erfolgt, oder aber erst das Molekül als Ganzes angelagert und nachträglich elektrolytisch gespalten wird, die Aufladung mithin eine indirekte ist. Für den letzteren kompliziertesten Fall hat Zsigmondy bezüglich mit Alkali behandelter Zinnsäuredispersionen ein Beispiel gegeben, das nach folgendem Formelbilde verläuft:

1. Teilreaktion: $SnO_2 + K_2O = SnO_3K_2$,

2. Hauptreaktion: $\boxed{SnO_2} + SnO_3K_2 = \boxed{SnO_2}\,SnO_3K_2$ (Bildung eines Komplexes),

$\boxed{SnO_2}\,SnO^3K_2 = \boxed{SnO_2}\,SnO_3'' + 2K^{\cdot}$ (sekundäre elektrolytische Spaltung).

$\boxed{SnO_2}$ bedeutet dabei ein aus beliebig vielen Molekülen SnO_2 zusammengesetztes Partikelchen Zinnsäure. Im übrigen sind die Gleichungen klar. Eine derartige Makroionenbildung nun findet, sei es auf dem einen oder anderen Wege, nicht nur mit festen Partikelchen in der Trübe, sondern mit allen dispersen übermolekularen Teilchen, gleichgültig in welchem Aggregatzustande sie sich befinden, statt, also auch mit Öltröpfchen und Gasblasen, oder ist doch wenigstens stets bei richtiger Leitung des Prozesses prinzipiell möglich. Die Größe der einzelnen Ladungen hängt dabei von der Natur der gewählten Stoffe und den Konzentrationen ab. Andererseits aber läßt sie sich durch die Anwesenheit schon von Spuren leicht adsorbierbarer Nicht-Elektrolyte indifferenten Charakters offenbar weitgehend verhindern, was wohl nicht näher auseinandergesetzt zu werden braucht. Denn

mit solchen Stoffen letzterer Art adsorptiv gesättigte Grenzflächen verhalten sich ja, wie oben erläutert ist, genau so, als wenn sie nur aus dem betreffenden Stoffe oder der Additionsverbindung beständen, gleichgültig, was der Kern des Komplexes ist.

Nimmt man dazu die Möglichkeit zwischen adsorbierbaren Stoffen sich abspielender chemischer Reaktionen und der Verdrängung eines adsorbierten Stoffes durch einen anderen mit größerer Affinität, die nicht nur bis zur Neutralisierung etwa durch den ersten Stoff bedingter Ladungen, sondern zur Umladung der ganzen Komplexe führen kann, so leuchtet ohne weiteres ein, daß der Experimentator es durch geschickte Wahl der Reagenzien, für welche das Studium der chemischen Affinitäten, der ursprünglichen Ladungsverhältnisse der Trübekomponenten und des Elektrolyt- und allgemeinen Substanzgehaltes des verwendeten Wassers die Richtschnur gibt, vollkommen in der Hand hat, jeder Trübekomponenten die ihm geeignet scheinende Ladung zu erteilen und die Ladungsgröße weitgehend abzustimmen und zwar mit Zusatzmengen, die so gering sind, daß sie praktisch für den technisch-wirtschaftlichen Erfolg kaum eine erwähnenswerte Rolle spielen.

Diese Möglichkeit ist gleichbedeutend mit der der völligen Beherrschung des ganzen Prozesses der Schwimmaufbereitung. Denn, wie auseinandergesetzt ist, regeln die stärksten elektrischen Ladungen die Komplexbildung in der Trübe aus den einzelnen Massenpartikelchen, auf welche es technisch ankommt. Aber das gilt nur mit einer sehr wichtigen und doch oft übersehenen Einschränkung, die die Grenze aller Schwimmverfahren gibt. Sinken durch zu feine Aufteilung die festen Partikel auf kolloidale Größenordnung, d. h. auf Durchmesser von weniger als 5 μ, so überwiegt bei den stets vorliegenden Substanzgemischen, die jedes Roherz vorstellt, die primären Restfelder und Ladungen und damit oft die Hydratation so sehr, daß ihre volle Unterdrückung auf keine Weise mehr möglich ist und stets Mischkomplexe unerwünschter Art resultieren. Nur überkolloidale feste Partikel kommen daher für die Beherrschung in Frage und kolloidale Größen entziehen sich der Schwimmaufbereitung.

Gleichsinnig geladene Massenteilchen stoßen einander ab, entgegengesetzt geladene ziehen einander an mit einer Kraft, die der Ladung proportional im umgekehrten Quadrat der Entfernung wächst.

Gleiche Ladung in einer Flüssigkeit dispergierter Teilchen bildet also ein die Homogenität der räumlichen Verteilung der Trübekomponenten beförderndes, anders ausgedrückt: den Absatz oder das Aufsteigen disperser Teilchen verlangsamendes bis verhinderndes Moment. Solange die Ladung der Einzelteilchen besteht, kann auch von einer Aneinanderlagerung keine Rede sein und wenn sie der Schwere folgend zu Boden sinken oder emporsteigen, geschieht das, je näher sie sich dabei unter Anhäufung in den tieferen oder höheren Flüssigkeitsschichten kommen und je stärker die gegenseitige Abstoßung wirkt mit zunehmender Langsamkeit.

Werden die Ladungen dagegen neutralisiert, so sinken die Teilchen der Schwere folgend, in nur durch Reibung mit der Flüssigkeit noch bedingter Zeit, also relativ schnell zu Boden oder steigen zur Oberfläche auf, wenn sie leichter als Wasser sind.

Wie oben von verschiedenen Stellen schon betont ist, haben dabei infolge ihrer Restfelder gleichartige Substanzpartikelchen die Tendenz, sich aneinander anzulagern und so, kolloid-chemisch ausgedrückt, „Sekundärteilchen" zu bilden, oder wie man auch sagt, zu koagulieren, wodurch die Absatzgeschwindigkeit oder bei spezifisch leichteren Stoffen Aufstiegsgeschwindigkeit bei Verringerung der an der Flüssigkeit reibenden Oberfläche der Sekundärteilchen gegenüber der Summe der Oberflächen der Primärteilchen erheblich beschleunigt wird.

Diese Bildung von Sekundärteilchen kann dabei je nach der Art der dispersen Phase, der anwesenden Elektrolyten und der Schnelligkeit des Prozesses sehr verschiedenen Charakter tragen und sehr verschieden weit führen.

Das erste Stadium besteht unter allen Umtänden, mag die disperse Phase fest, flüssig oder gasförmig sein, in einer lockeren Zusammenlagerung der Primärteilchen. Sind diese feste Substanz, so bilden sich je nach den Stärkeverhältnissen der ins Spiel kommenden Felder weitergehend langsamer oder schneller größere oder kleinere unregelmäßig geformte Aggregate: Flocken, die mechanisch um so mehr Unreinigkeiten mit einschließen, je schneller der Prozeß verläuft. Diese Erscheinung ist von flockigen Niederschlägen in Lösungen genügend bekannt, so daß ihre weitere Erläuterung sich erübrigt.

Ist die disperse Phase flüssig oder gasförmig, so hängt das weitere Verhalten der anfangs gebildeten lockeren Zusammenlagerungen davon ab, ob die Grenzflächen durch Anreicherung an etwa vorhandenen oberflächenaktiven Stoffen eine Scherungsfestigkeit besitzen oder nicht.

Ist eine solche vorhanden, so bleiben die einzelnen Primärteilchen individuell mindestens in der Hauptsache erhalten. Das führt, wenn die disperse Phase flüssig ist, zur Entstehung je nach dem relativen spezifischen Gewicht derselben gegenüber dem Wasser an der Oberfläche der Flüssigkeit oder am Grunde sich anhäufender Schichten aus infolge des gegenseitigen Druckes polygonal begrenzten Tröpfchen. Ist die disperse Phase gasförmig, so entsteht ein je nachdem fein- oder grobblasiger, mehr oder weniger zäher Schaum.

Ist eine Scherungsfestigkeit der Grenzflächen nicht oder nur in geringem Grade vorhanden, so daß die Oberflächenspannung ungehindert oder wenig behindert zur Wirkung kommen kann, so verschmelzen die sich berührenden Tröpfchen oder Bläschen mehr oder weniger schnell. Es bildet sich eine einheitliche Flüssigkeitsschicht, die auf der Oberfläche des Wassers schwimmt, oder sich am Grunde sammelt, bzw. die aufsteigenden durch gegenseitige Verschmelzung unterwegs immer größer werdenden Gasblasen platzen, sowie sie die Oberfläche erreichen, oder der anfänglich entstehende spröde Schaum zerfällt in wenigen Augenblicken.

Die feste Zusammenlagerung zu separaten Flocken bzw. die Verschmelzung zur einheitlichen Phase verlangsamend oder unter Umständen ganz verhindernd wirkt ferner die Hydratation der Primärteilchen, worunter man ihre adsorptive Umhüllung mit einer oder mehreren Schichten von Wassermolekülen zu verstehen hat, die so fest gebunden sind, daß sie mit dem Teilchen eine mechanische Einheit bilden. Der Übergang zur stabilen kolloiden Lösung ist damit gegeben.

Die zum Inwirkungtreten der Restfelder notwendige Entladung, die natürlich durch die verschiedensten Ionen geschehen kann, braucht dabei keineswegs eine vollständige zu sein, vielmehr genügt bereits eine teilweise Entladung, bis zu einem bei durchschnittlich einigen hundertstel Volt liegenden „kritischen Punkt“, wobei im allgemeinen für die benötigte Menge des entladenden Stoffes die Wertigkeit der dabei ins Spiel gebrachten Ionen, d. h. die Ladungsgröße aus naheliegenden Gründen maßgebend ist. Anders ausgedrückt: die koagulierende Wirkung angewandter Ionen steigt mit ihrer Wertigkeit. Daß alle die Ladung von Grenzflächen sonst beeinflußenden Prozesse wie z. B. starke Bewegung, elektrische Felder und die Zufuhr strahlender Energie unter Umtänden eine Entladung und weitergehend Koagulation auslösen können, versteht sich von selbst, ebenso, daß die Konzentration der dispersen Teilchen

in der Trübe und ferner die Temperatur bei allen diesen Erscheinungen eine in jedem Einzelfalle sorgfältig zu verfolgende Rolle spielt, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann. Praktisch wichtig sind diese Gedankengänge nicht nur für den eigentlichen Flotationsprozeß, sondern auch für die Entwässerung der Konzentrate geworden.

Die Wiederaufladung oder Umladung der Teilchen führt zur erneuten Dispergierung, soweit nicht besonders feste Flocken oder einheitliche Komplexe gebildet sind, und wird als Peptisation bezeichnet, für welche genau das Umgekehrte der obigen Ausführungen gilt.

Die Frage, wie groß die Ladung von Massenpartikelchen in einer wässerigen Lösung sein kann, ist dabei nicht nur von theoretischem, sondern auch von praktischem Interesse insofern, als sich aus einer Variabilität der Ladungsgröße eine vermehrte Möglichkeit der Abstimmung der Trübekomponenten untereinander ergibt. Die Antwort lautet heute, daß hier eine Grenze nicht existiert, vielmehr die Ladungsgröße durchaus von den Umständen abhängt und weitgehend beherrschbar ist.

Billitzer nahm seinerzeit an, daß die elektrische Ladung eines dispersen Massenteilchens kolloidaler Größenordnung klein sei gegenüber der eines einwertigen Ions. Die bloße Tatsache der allmählichen und keineswegs plötzlichen Entladung durch Elektrolytzusatz zwingt aber dazu, im Gegenteil eine sogar recht große Ladung gegenüber der Ionenladung anzunehmen, und in gleicher Richtung weist außer manchem anderen besonders ein Umstand: Die Geschwindigkeit der Wanderung disperser Teilchen im elektrischen Felde ist von derselben Größenordnung wie die der Ionen. Die Ladung muß also, um den soviel größeren Massentransport mit gleicher Geschwindigkeit zu besorgen, entsprechend größer sein. So sind z. B. die folgenden Werte von verschiedenen Autoren gemessen:

Es wandern bei einem Spannungsgefälle von 1 Volt/cm

Wasserstoffionen	32,9	Mikrometer	pro	Sek.
Hydroxylionen	18,0	„	„	„
Chlorionen	6,8	„	„	„
Buttersäureanionen	3,1	„	„	„
Kolloide Goldteilchen	4,0	„	„	„
„ Silberteilchen	2—3,8	„	„	„
Teilchen von 35 Mikrometer Durchm. .	2,5	„	„	„

Durch Änderung der Aufladung bzw. Entladung läßt sich die Wanderungsgeschwindigkeit weitgehend beherrschen und durch Umladung

umkehren. In durch Dialyse von Elektrolyten befreiten dispersen Systemen herrschen in der Regel — jedoch keineswegs immer, da die Provenienz, Vorgeschichte usw. eine Rolle spielen — die folgenden Ladungsverhältnisse nach Zsigmondy:

Zur Kathode wandern, sind also positiv geladen:	Zur Anode wandern, sind also negativ geladen:
Kolloides Eisenoxyd.	Gold, Silber, Platin.
„ Kadmiumhydroxyd.	Schwefel.
„ Aluminiumoxyd.	Schwefelarsen.
„ Chromoxyd.	Schwefelantimon.
„ Titansäure.	Schwefelkupfer.
„ Thoriumoxyd.	Schwefelblei.
„ Zirkoniumoxyd.	Schwefelkadmium.
„ Cerioxyd.	Mastix.
	Gummigutt. Gummi arabicum.
	Lösliche Stärke.
Basische Farbstoffe, gleichgültig ob als Kolloid oder als Elektrolyt gelöst.	Kieselsäure.
	Zinnsäure.
	Cassiusscher Purper.
	Molybdänblau.
	Wolframblau.
	Vanadinpentoxyd.
	Saure Farbstoffe (sowohl Kolloide wie Kristalloide).

In technischen Trüben sind die Ladungsverhältnisse im voraus kaum zu übersehen. Sulfide sind in der Regel positiv geladen, also umgekehrt wie oben angegeben.

Es sind bisher im einzelnen nur Systeme Makroion:Ion behandelt worden. In jeder technischen Trübe aber liegen nun Systeme mit verschieden geladenen Makroionen neben echten Ionen vor und es erhebt sich die Frage, ob hier die gleichen Gesichtspunkte wie für die besprochenen Systeme gelten. Diese Frage ist mit einem Ja zu beantworten, doch bedürfen die hier auftretenden Erscheinungen, die sehr viel komplizierter sind, der eingehenden Besprechung, um so mehr, als sie für die Technik von ausschlaggebender Wichtigkeit sind.

Der Fall, daß man es mit lauter gleichgeladenen Makroionen zu tun hat, ist der einfachste und erledigt sich nach dem oben Ausgeführten von selbst. Sind alle Makroionen gleich geladen, so kann es zur Bildung von Sekundärteilchen nicht kommen, sondern es findet, soweit die

elektrischen Eigenfelder das System nicht stabilisieren, ein regelloser allmählicher Absatz statt.

In den technischen Trüben liegen nun aber Systeme vor, in welchen, sei es ursprünglich, sei es künstlich erzeugt, in der Regel verschieden geladene Makroionen verschiedener Stoffe nebeneinander vorhanden sind.

Prinzipiell gelten für diese natürlich die gleichen Gesichtspunkte, wie für entgegengesetzt geladene Ionen. Sie treten zu „Molekülen" im übertragenen Sinne, „Makro-Molekülen" zusammen, die neutral sind und sich grundsätzlich, wie es oben für neutrale reine Sekundärteilchen auseinandergesetzt ist, verhalten, d. h. zu gemischten Sekundärteilchen sich aneinander lagern können.

Zunächst lagert jedes Makroion um so mehr entgegengesetzt geladene Makroionen an, je größer seine Ladung oder „Wertigkeit" ist, was wohl nicht näher begründet zu werden braucht. Handelt es sich nur um feste Makroionen, so ergibt sich daraus, daß aus diesen mehr oder weniger große neutrale Konglomerate in Flockenform entstehen müssen, deren Kern jeweils das stärkst geladene Makroion bildet und die ihrerseits durch Wirkung der Restfelder weiter zu größeren Aggregaten sich vereinigen. Es entstehen in dieser Weise in den technischen Trüben die aus Gangart und Erz gemischten Koagula, die nicht nur für jede Schwimmaufbereitung verhängnisvoll sind, sondern sogar die nasse Aufbereitung sehr empfindlich zu stören vermögen, besonders wenn die Gangart in überwiegender Menge als feinster Schlamm vorhanden ist, der die einzelnen Erzteilchen als schützende Hülle umgibt, (dem ganzen Komplex, wie es oben auseinandergesetzt ist, den Charakter des Ganges aufprägend), tritt diese unerwünschte Erscheinung ein.

Eine solche unerwünschte Aggregatbildung kann unter zwei Bedingungen unterbleiben. Einmal kann dieses dadurch geschehen, daß den Gangpartikelchen ein soviel größerer Durchmesser als der der Erzpartikelchen gegeben wird, daß sie schnell zu Boden fallend, sich den Koagulationsprozessen praktisch entziehen, da diese eine immerhin nicht unerhebliche Zeit zu ihrem Ablauf brauchen. Dieser Gesichtspunkt hat eine ganz besondere Wichtigkeit bei der Flotation der oxydischen Erze. Sie kann aber auch dadurch vermieden werden, daß die Hydratisierung einer der Komponenten, praktisch bisher stets des Ganges, eine genügend hohe ist, um die Bildung fester Komplexe hintanzuhalten. Eine solche Hydratisierung kann in der Natur des Ganges selbst begründet sein. Sie kann aber, und das ist die Regel, auch erst sekundär durch Adsorption geeigneter Ionen oder Makroionen an den

Gang erzielt werden, die natürlich eigens zugesetzt werden müssen. Auf diese Weise erklärt sich z. B. teilweise die Wirkung des Zusatzes von Säuren und Laugen zur Erzeugung „größerer Benetzbarkeit" der Gangpartikel beim Schwimmprozeß und ferner die in neuester Zeit immer wichtiger werdende Verwendung von kolloiden Lösungen wie Spuren von Wasserglas, Kieselsäure, Seife usw., die adsorptiv die sie stark anlagernden Gangteilchen umhüllen und stark hydratisiert als „Schutzkolloide" wirken, wodurch die den Kern bildenden Gangteilchen für den Ablauf der sonstigen Prozesse unschädlich gemacht werden. Die Wirkung der viel verwendeten Fluoride besteht wesentlich im Freimachen von Kieselsäure, ist also sekundäre Schutzkolloidwirkung.

Auf der anderen Seite leuchtet ein, daß eine starke Hydratation der Erzpartikelchen ihre Trennung vom Gange wesentlich erschweren muß. Stark hydratisiert sind aber alle oder doch die Mehrzahl der nichtsulfidischen Erze, wie aus ihrer hohen Adsorptionsfähigkeit für Wasser und dem geringen Randwinkel hervorgeht. Hierin liegt der Grund für die Tatsache, daß die Schwimmverfahren für oxydische Erze erst relativ spät zur Entwicklung gekommen sind und auch heute noch in erster Linie auf einer Sulfierung der Oberfläche der Partikel beruhen, welchen Weg man erst in neuester Zeit zu verlassen beginnt.

Treffen in einer Trübe nicht oder wenig hydratisierte feste Partikelchen: Erzkörnchen, mit gleichfalls wenig oder nicht hydratisierten Tröpfchen einer Flüssigkeit, z. B. wasserunlöslichen Öles zusammen bei entgegengesetzter Ladung, so hängt es einmal von diesen relativen Ladungsbeträgen ab, wieviel solcher Teilchen sich aneinander lagern und wie fest dieses geschieht. Neben den Ladungen treten jedoch ferner bei der Berührung sofort auch die etwaigen Restfelder in Tätigkeit. Ist ihre Wirksamkeit eine geringe, d. h. besteht keine ausgesprochene Nebenvalenzaffinität zwischen flüssiger und fester Phase, so bleibt die Anlagerung eine oberflächliche bei nur punktförmiger Berührung zwischen den Phasen und es bilden sich flockige und traubige Aggregate aus den komplexen Teilchen. Von einer Verschmelzung der flüssigen Phasen miteinander ist unter diesen Umständen keine Rede, da diese durch die den Tröpfchen anhaftenden festen Teilchen verhindert wird. Die Sammelwirkung, von angelsächsischen Autoren fälschlich als selektive Koagulation bezeichnet, ist gering.

Besteht dagegen eine große Affinität zwischen der festen und der

flüssigen Phase, so treten unter Verdrängung des Wassers von der Grenzfläche die Erzpartikelchen ins Innere der Flüssigkeitströpfchen ein, die damit die Möglichkeit haben, untereinander zu verschmelzen und so erzerfüllte mehr oder weniger große gemischte Sekundärteilchen, sogar bei genügend großer Flüssigkeitsmenge eine einheitliche Phase zu bilden. Das ist der Vorgang der Entstehung der „Granula“ Cattermoles, wie er letzten Endes auch den alten mit großen Ölmengen arbeitenden älteren Flotationsverfahren zugrunde liegt. Auf diese Weise kommt die starke Sammelwirkung der deswegen von der Technik als „Sammler“ bezeichneten wasserunlöslichen Öle und Fette zustande, auf welcher heute noch die Mehrzahl aller Verfahren der Schwimmaufbereitung basiert, und die allgemein als unerläßliche Vorbedingung eines technisch brauchbaren Flotationsprozesses angesehen wird.

Wie sehr diese Sammelwirkung schon bei einfacheren Kohlenwasserstoffen gegenüber den einzelnen Mineralien verschieden ist, zeigt Tafel II, zu welcher eine nähere Erläuterung sich erübrigt, und aus welcher besonders das gegensätzliche Verhalten der sulfidischen Erze und der Metalle gegenüber den oxydischen Erzen und Silikaten erhellt.

Trifft ein solcher Öl-Erz-Komplex oder überhaupt ein Erzkoagulum nun mit einem Gasbläschen in der Trübe zusammen, so können je nach den Verhältnissen verschiedene Vorgänge sich abspielen.

Ist der Komplex neutral und treten auch keine Restfelder in Wirkung, so bleibt das Granulum oder die Flocke natürlich vollkommen unberührt und wird von der Gasblase nicht zur Oberfläche der Flüssigkeit mitgenommen.

Besitzt er noch eine Restladung, die der Blasenoberfläche entgegengesetzt ist, so findet, auch wenn keine Restfelder wirken, eine punktförmige Anlagerung statt, die bei genügender Festigkeit zum Aufsteigen des Ganzen führt. Der praktische Effekt ist aber auch in diesem Falle ein recht geringer. In voller Reinheit läßt er sich schwer beobachten, weil fast stets irgendwelche oberflächen-aktiven Stoffe vorhanden sind, die Restfelder in Tätigkeit setzen und diese sind bei dem hier interessierenden Prozesse das Entscheidende.

Sind nämlich solche oberflächenaktiven Stoffe — technisch Schaumbildner genannt — sei es in Gestalt wasserlöslicher Anteile des verwendeten Sammler, sei es durch besonderen Zusatz vorhanden, dann hängt es von der Affinität dieser Stoffe zum erzhaltigen Komplex ab, was geschieht. Besteht eine solche Affinität nicht oder ist sie durch

starke Hydratation eines Stoffes geschwächt, herrscht wohl gar zwischen dem oberflächenaktiven Stoff und dem Sammler eine elektrostatische Abstoßung, d. h. sind Sammler und Schaumbildner ineinander

Tafel II.

Verteilung von Mineralien in 2-Stoffsystemen.

Wasser+ Hexan
Wasser+ Benzol
Wasser+ Terpentinöl
Wasser+ Amyläther
Wasser+ Benzol-Naphtalin

Zink
Bleiglanz
Kupferkies
Malachit
Zinnstein
Quarz

c
b
a

Neutral Sauer Alkalisch

Zeichenerklärung zu Tafel II:

Neutral, sauer und alkalisch bedeuten die entsprechende eben deutlich erkennbare Reaktion des Wassers auf Lackmuspapier (H_2SO_4, NaOH).

a-Horizontale: Alles Mineral bleibt im Wasser.

b-Horizontale: Alles Mineral geht in die Phasengrenzfläche.

c-Horizontale: Alles Mineral geht in die nicht wässerige Phase.

Punkte zwischen den 3 Horizontalen haben die entsprechende mittlere Bedeutung.

Die Mineralien werden in möglichst reiner Form, trocken gemahlen und durch Sieb 250 (engl. Nummerierung) getrieben, verwendet.

Alle auf bezw. oberhalb der b-Horizontalen, die durch eine punktierte Linie besonders hervorgehoben ist, liegenden Kombinationen geben die prinzipielle Möglichkeit der technischen Verwertung in einem Flotationsprozeß, Erreichen der c-Horizontalen bedeutet vollkommene Eignung der betreffenden Kombination (s. Textabb.), wobei allerdings das gleichzeitige Verhalten der Gangart mit in Rechnung zu ziehen ist.

unlöslich, so findet eine Anlagerung überhaupt nicht statt. Ein solcher Fall ist z. B. gegeben, wenn als oberflächenaktiver Stoff Eiweißverbindungen, Saponin usw., als Sammler dagegen ein wasserunlösliches Öl verwendet wird. Dann läßt sich theoretisch das Unterbleiben jeder Komplexbildung Gasblase-Granulum mit Sicherheit erwarten und praktisch gelten in der Tat schon Spuren solcher Substanzen als die schlimmsten Störer jedes Schaumschwimmverfahrens, das mit Ölen arbeitet.

Besteht dagegen eine Affinität zwischen Sammler und Schaumbildner, um mich technisch auszudrücken, d. h. allgemein gesprochen, sind Sammler und Schaumbildner ineinander leicht löslich, so findet auch in der Grenzschicht flüssig-gasförmig, in welcher der Schaumbildner ja angereichert ist, die Lösung des Sammlers in ihm statt. Der ganze Öl-Erzkomplex unter Mitnahme der Erzteilchen, die in und auf die Grenzschicht gelangen, verbreitet sich über den Blasenumfang und wird leicht restlos zur Oberfläche befördert, wo er unter je nach den Umständen mehr oder weniger weitgehender Verschmelzung der Einzelbläschen zu größeren Blasen den Schaum stabilisierend wirkt und leicht gewonnen werden kann. Oberflächenspannungskräfte treten dabei in den Blasen sekundär helfend hinzu.

Die theoretische Ableitung findet durch die bevorzugte Verwendung wasserlöslicher Öle, gewisser die schweren Öle leicht lösender Alkohole usw. als Schaumbildner bei Verwendung schwerer Öle als Sammler bei der Verarbeitung sulfidischer Erze, andererseits von Saponin, Seife usw. bei oxydischen Erzen in vollstem Umfange ihre praktische Bestätigung.

Man kann demnach mit vollem Rechte sagen, daß sich der Schaumschwimmprozeß heute bis in seine Einzelheiten übersehen und damit weitgehend lenken und für den Einzelfall modifizieren läßt. Welche praktischen Gesichtspunkte dafür in Frage kommen, wird nunmehr zu untersuchen sein.

Zu bedenken ist allerdings stets, daß vom Laboratorium in die Praxis ein sehr weiter Weg ist und erst betriebsmäßige Großversuche eine Übertragung der Ergebnisse in praktisches Ausmaß gestatten.

4. Praktische Gesichtspunkte für die rationelle Leitung der in der Trübe sich abspielenden Prozesse.

Es ist in den vorhergehenden Abschnitten auseinandergesetzt, daß die am Zustandekommen des Schwimmens der Erze beteiligten Faktoren ausnahmslos an den Oberflächen der Erzpartikelchen angreifen. Die logische Folgerung aus dieser Tatsache ist, daß im allgemeinen alle diese Prozesse sich um so intensiver abspielen müssen, je mehr Angriffspunkte den elektrostatischen Kräften zur Verfügung stehen, d. h. also, je größer die Oberflächenentwicklung aller in der Trübe vorhandenen dispersen Teilchen ist, und zwar die Entwicklung spezifischer Oberfläche, die umgekehrt proportional zum Quadrat des Teilchendurchmessers verläuft, wie die nachfolgende kleine Tabelle zeigt:

Denkt man sich der Einfachheit halber alle Teilchen als Würfel, so hat

bei 1 mm Kantenlänge die Raumeinheit einen Inhalt von 1 Teilchen mit einer Oberfläche von zusammen $6 \cdot 10^0$ qmm	grobe Suspensionen
bei 0,1 mm Kantenlänge die Raumeinheit einen Inhalt von 10^3 Teilchen mit einer Oberfläche von zusammen $6 \cdot 10^1$ qmm	
bei 0,01 mm Kantenlänge die Raumeinheit einen Inhalt von 10^6 Teilchen mit einer Oberfläche von zusammen $6 \cdot 10^2$ qmm	
bei 0,001 mm Kantenlänge die Raumeinheit einen Inhalt von 10^9 Teilchen mit einer Oberfläche von zusammen $6 \cdot 10^3$ qmm	kolloide Suspensionen
bei 0,0001 mm Kantenlänge die Raumeinheit einen Inhalt von 10^{12} Teilchen mit einer Oberfläche von zusammen $6 \cdot 10^4$ qmm	
usf.	

Faßt man zunächst die festen Teilchen ins Auge, so ergibt sich damit unter Berücksichtigung der auch theoretisch wohlbegründbaren Erfahrungstatsache, daß Teilchen kolloider Größenordnung zur Aufbereitung nach einem Schwimmverfahren sich nicht mehr eignen, allgemein die Forderung einer **möglichst feinen Mahlung des Aufgabegutes bis an die Grenze der Kolloidalität.**

Diesem Gesichtspunkt hat die Technik in der Anschauung Rechnung getragen, daß von dem Aufgabegut in der Regel mindestens 75% das Sieb von 200 Maschen pro Zoll passieren müssen, um die

besten Ergebnisse zu erzielen, während Siebgut von 60 Maschen an der Grenze der Verarbeitbarkeit steht. Eine Forderung, die durchaus der obigen entspricht, wie die Tabelle der Siebgrößen zeigt. Denn es hat:

1 Sieb	mit	28	Maschen	pro	Zoll einen Durchmesser der Öffnung und damit des Teilchens von 0,589 mm,
„	„	„ 35	„	„	Zoll einen Durchmesser der Öffnung und damit des Teilchens von 0,417 mm,
„	„	„ 48	„	„	Zoll einen Durchmesser der Öffnung und damit des Teilchens von 0,295 mm,
„	„	„ 65	„	„	Zoll einen Durchmesser der Öffnung und damit des Teilchens von 0,208 mm,
„	„	„ 100	„	„	Zoll einen Durchmesser der Öffnung und damit des Teilchens von 0,147 mm,
„	„	„ 150	„	„	Zoll einen Durchmesser der Öffnung und damit des Teilchens von 0,104 mm,
„	„	„ 200	„	„	Zoll einen Durchmesser der Öffnung und damit des Teilchens von 0,074 mm.

Die damit erhobene Forderung möglichst feiner Mahlung des Aufgabegutes hat technisch und wirtschaftlich wegen der in der Regel großen Mahlungskosten ihre Schattenseite, da ihre Erfüllung oftmals geeignet sein kann, einen Prozeß von vornherein, namentlich bei armen Erzen, unrentabel zu machen. Das Bestreben der Praxis muß also an sich auf die Verwertung möglichst grober Mahlungen gerichtet sein. Sie bedarf nach den vorhergehenden Ausführungen aber auch vom theoretischen Standpunkt aus einer erheblichen Einschränkung.

Von Interesse ist es ja keineswegs, daß alle festen Trübekomponenten mit möglichster Energie in die in der Trübe sich abspielenden Prozesse eingehen. Im Gegenteil wird dieses nur bei den Erzpartikelchen erwünscht sein, während man stets bestrebt sein muß, den störenden Gang nach Möglichkeit von allen Komplexbildungen fernzuhalten. Wie nicht näher erläutert zu werden braucht, kann das aber nicht besser geschehen, als wenn dieser grob gemahlen eine möglichst geringe Oberfläche besitzt.

In einem idealen Aufgabegut muß dementsprechend das Erz möglichst fein, der Gang dagegen möglichst wenig zerkleinert sein: d. h. es ist nach Möglichkeit eine **differentielle Mahlung** des Roherzes in dieser Richtung anzustreben. Die Schwimmaufbereitung beginnt also mit der Mahlung des Roherzes.

Inwiefern sich die einzelnen Gesteinskomponenten einschließlich der Erze gegenüber der Zerkleinerung verschieden verhalten, ist namentlich von amerikanischen Autoren wie Richards u. a. weitgehend untersucht. Die relative Zerkleinerung der einzelnen Bestandteile des Roherzes hängt, wie es zu erwarten war, nicht sowohl von der speziellen Härte und Sprödigkeit derselben, als auch ganz besonders von der Natur des einzelnen Vorkommens, ferner von der Art der Mahlung, ob trocken oder naß, dem Mühlentyp, ja sogar der Fütterung der Mühlen und der Umdrehungszahl pro Minute ab. Alle diese Momente sind dementsprechend aufs sorgfältigste in Rücksicht zu ziehen. Die Untersuchungen von Dr. Franz und meine eigenen haben aber noch gezeigt, daß auch der Gehalt des etwa beim Mahlen verwendeten Wassers an gelösten Substanzen und zwar sowohl Elektrolyten wie Nichtelektrolyten und ganz besonders auch Kolloiden einen sehr großen Einfluß auf die relativen schließlich sich ergebenden Korngrößen von Gangart und Erz besitzt, der sich dahin zusammenfassen läßt, daß alle Substanzen, die geeignet sind, die Homogenität der Dispergierung einer Trübekomponente zu erhöhen oder aufrecht zu erhalten, ihre Zerkleinerung weitgehend verhindern. So wirken bei nasser Mahlung Spuren von Wasserglas, Gummi arabicum, Eiweißstoffen usw. neben je nach dem Vorkommen Spuren von Alkali oder Säure schützend auf die Gangart, die sich unter dem Einfluß dieser Beimengungen weitgehend der Zerkleinerung entzieht, während die sulfidischen Mineralien in besonders hohem Grade zertrümmert werden. Gewisse Farbstoffe andererseits mit starker Koagulationswirkung, wie z. B. Brillantgrün usw. befördern die Mahlung des Ganges oder der oxydischen Erze.

Rezepte von allgemeiner Gültigkeit lassen sich leider keine aufstellen, da das Ergebnis stets nicht nur von der Art des Vorkommens sondern auch den im Wasser etwa schon vorhandenen Elektrolyten und sonstigen gelösten Stoffen abhängig ist. Durch sorgfältige Versuche in dieser Richtung, deren zahlenmäßige Auswertung nach genauen Methoden im nächsten Abschnitt besprochen werden wird, hat es aber jeder Techniker in der Hand, für das ihn interessierende Vorkommen ein geeignetes Vorgehen experimentell zu finden, das unter Umständen für den gesamten wirtschaftlichen Erfolg einer Flotationsanlage entscheidend sein kann. Allgemein sind Spuren der betreffenden Reagenzien zur Erzielung der Wirkung genügend. Der alte Spruch „viel hilft viel“ gilt hier nur ausnahmsweise und ist oft sogar geradezu falsch.

Ein genaues Studium des für den Betrieb zur Verfügung stehenden Wassers und der Möglichkeit differentieller Mahlung ist also als erster praktischer Gesichtspunkt dringend zu empfehlen.

Ist nach Obigem dem Feinheitsgrade der festen Partikelchen eine Grenze gesetzt, die praktisch nicht überschritten werden darf, so gilt das für die flüssigen und gasförmigen Reagenzien nicht. Hier muß die praktisch an einen idealen Prozeß zu stellende Forderung vielmehr lauten:

Es ist die allerfeinste Dispergierung aller flüssigen und gasförmigen Phasen anzustreben, die sich technisch irgend erreichen läßt. Der Grund für diese Forderung ist der folgende:

Wohl existieren, wie auseinandergesetzt ist, sogar recht starke Anziehungs- oder Abstoßungskräfte zwischen den einzelnen dispersen Massenkomplexen; aber der wirksame Umkreis dieser Kräfte ist ein sehr beschränkter und dürfte über einen Radius der Wirkungszone von 10^{-6} cm nicht hinausgehen. Daraus ergibt sich, daß für das Zusammentreffen der einzelnen Teilchen, wie es für den Flotationsprozeß erwünscht ist, diese Kräfte praktisch außer allem Ansatz bleiben müssen, dieses Zusammentreffen vielmehr als rein dem Wahrscheinlichkeitsgesetz unterliegend anzusehen ist. Anders ausgedrückt: ein Zusammentreffen der dispersen Teilchen und damit eine Reaktion zwischen ihnen findet um so sicherer statt, je feiner, also in je größerer Zahl verteilt, die Partikelchen sind und erfolgt auch entsprechend desto schneller.

Das besagt technisch, daß Feinheit der Aufteilung der flüssigen und gasförmigen Reagenzien sowohl eine erhebliche Ersparnis daran als auch eine Abkürzung des ganzen Flotationsprozesses, also eine Verstärkung seiner Wirkung bedeutet.

Vermehrte Feinheit der Aufteilung erfordert, da hierbei die Oberflächenspannung (s. o.) zu überwinden ist, vermehrten Arbeitsaufwand. Dieser Arbeitsaufwand kann in mechanischer Energie oder in einer anderen Energieform geleistet werden, wobei die erstere Art der Leistung ohne weiteres als die primitivere anzusprechen ist. Folgerichtig verwenden denn auch praktisch, von einigen Ausnahmen abgesehen, die älteren Flotationsmaschinen, wie die weit verbreiteten Apparate der Mineral Separation den mechanischen Rührprozeß. Sie nehmen die Aufteilung der Öle und der Luft in der Trübe durch starke Rührung vor. Die neueren Prozesse und Apparate, auch der Mineral

Separation, dagegen arbeiten nach anderen Prinzipien: Verstäubung, Kondensation von Dampf usw., was als entschiedener Fortschritt zu betrachten ist, da hier ursprüngliche Eigenschaften der Substanzen selbst ausgenutzt werden, die eine erhebliche Ersparung an Aufwand wenigstens in Form der teueren mechanischen Energie ermöglichen.

Obwohl dieser Hinweis genügen könnte, sei bei der Wichtigkeit der Frage nach der geeigneten Art der Aufteilung noch etwas näher darauf eingegangen. Jede rechnerische Überlegung zeigt zwar schon ohne weiteres, daß von einer gewissen Durchmessergröße ab Öltröpfchen und Gasbläschen für ein mechanisches Rührwerk schlechterdings nicht mehr beeinflußbar sein können, da nicht nur die zur Zerkleinerung zu leistende Arbeit mit der Feinheit der bereits vorliegenden Zerteilung infolge der immer energischer wirkenden Oberflächenkräfte steigt, sondern sich die Tröpfchen und Bläschen einfach dem Angriff der Flügel des Rührwerks entziehen. Hoover hat jedoch zum Überfluß, freilich zu anderen Zwecken, direkte experimentelle Untersuchungen darüber angestellt, die das zu erwartende Ergebnis hatten, daß eine Maximaltourenzahl existiert, über die hinaus ein wirtschaftlicher Effekt nicht mehr erzielt wird. Im großen und ganzen liegt dieses Maximum der Tourenzahl des Rührwerkes bei 1800—2000 Touren pro Minute, wenn eine künstliche Luftzuführung nicht erfolgt.

Messung von auf diese Weise zerstäubten Rhizinusöltröpfchen im Berliner kalkreichen Leitungswasser bei einer Temperatur von 18° C im Ultramikroskop ergab die folgenden Durchschnittswerte:

Der Durchmesser der Tröpfchen betrug nach 2 Min. Rühren mit ca. 500 Umdrehungen des Rührwerks pro Minute 5—8 μ,
der Durchmesser der Tröpfchen betrug nach 2 Min. Rühren mit ca. 1000 Umdrehungen des Rührwerks pro Minute 2—3 μ,
der Durchmesser der Tröpfchen betrug nach 2 Min. Rühren mit ca. 2000 Umdrehungen des Rührwerks pro Minute 2—1,5 μ,

d. h. die Verteilung war noch bei der höchsten Rührgeschwindigkeit eine relativ grobe.

Im Dampfstrahl zerstäubtes Öl wies dagegen Tröpfchendurchmesser auf, die sich im Höchstfalle auf 0,1 μ, in der Hauptsache aber auf weit darunter liegende Werte, die sich der Messung entzogen, beliefen. Leider gelang eine Messung von Luftblasen nicht, hätte aber sicherlich zu einem ähnlichen Resultat geführt.

An der Überlegenheit der modernen mit Verstäubung oder Versprühung der Reagenzien arbeitenden Verfahren (Gröndal, Neues

Verfahren der Mineral Separation usw.) gegenüber den älteren mit mechanischer Rührung arbeitenden Verfahren kann jedenfalls kein Zweifel bestehen.

Aus der Gültigkeit des Wahrscheinlichkeitsgesetzes für das Zusammentreffen der Teilchen folgt noch ein weiterer Gesichtspunkt. Das Zusammentreffen hängt nicht nur von der absoluten Zahl der Teilchen, also ihrer Feinheit, sondern auch davon ab, wieviel Teilchen sich in der Raumeinheit befinden. Gehalt in der Raumeinheit ist aber Konzentration und zwar, da nur für die festen Teilchen eine praktisch nicht zu überschreitende Feinheitsgrenze existiert, in erster Linie Konzentration eben dieser festen Teilchen, d. h. der Trübe. Als geeignete Trübekonzentration wird im großen und ganzen ein Flüssig-Festverhältnis (gewichtsmäßig gerechnet) von 3 : 1 — 5 : 1 betrachtet. Doch ist auch hier wie beim ganzen Flotationsprozeß jede Schematisierung vom Übel. Es existiert für jede Trübe, jedes Vorkommen ein ganz spezifisches Optimum der Trübekonzentration, das zuweilen ein sehr schmales ist. Dieses Optimum für jeden Einzelfall festzustellen ist mit eine der Hauptaufgaben des Flotationstechnikers, deren Lösung von technischem und wirtschaftlichem Erfolge gekrönt ist.

Daß daneben stets der Versuch gemacht werden muß, mit möglichst wenig Reagenzien auszukommen, mögen diese sein, welche sie wollen: Öle, Säuren, Alkalien, Luft usw., versteht sich von selbst.

Um in dieser Hinsicht den praktischen Grad der Vollendung zu erreichen, ist die Berücksichtigung einer Reihe weiterer allgemeiner Momente erforderlich, die später im einzelnen zu besprechende Reagenzienwahl als bereits sachgemäß geschehen vorausgesetzt. Zunächst ändert sich die Schnelligkeit der Anlagerungsreaktionen und die Festigkeit der Bildungen, ja, oft sogar der ganze Additionsprozeß weitgehend mit der Temperatur.

Es ist eine durchaus nicht seltene praktische Erfahrung, daß ein Prozeß, der beispielsweise bei einer Arbeitstemperatur von 18° C vorzüglich abläuft, bei 5° mehr oder weniger unbefriedigende Resultate liefert, ja sogar ganz versagt. Ganz besonders temperaturempfindlich sind im allgemeinen diejenigen Prozesse, die mit Substanzen arbeiten, die einen hohen Temperaturkoeffizienten der Viskosität besitzen, wie ein solcher einer ganzen Reihe öliger und fettiger Substanzen zukommt. Aber auch relativ unempfindliche Prozesse, wie die Mehrzahl der ölfreien, besitzen ausnahmslos ein sehr wohl ausgeprägtes Temperaturoptimum, das während des ganzen Ar-

beitsjahres einzuhalten im Interesse des Erfolges dringend geboten ist.

Daß weiter ein Optimum der Durchsatzmenge mit Rücksicht auf die zum Schwimmprozeß in jeder Einheit des Aparates benötigte Zeit vorhanden ist, versteht sich von selbst und braucht nicht weiter auseinandergesetzt zu werden.

Abgesehen von allem bisher in diesem Abschnitt Ausgeführten und seiner technischen Wichtigkeit hängt aber das Gelingen jedes Flotationsprozesses in erster Linie von der richtigen Reagenzienwahl ab. Es gilt durch diese unerwünschte Komplexbildungen zu verhindern und die erwünschten mit Sicherheit herbeizuführen. Unerwünschte Komplexbildungen sind alle, welche Gangart mit umschließen, erwünschte dagegen die Erz-Reagenz-Komplexe.

Beide Aufgaben scheinen sich diametral gegenüber zu stehen und doch kommt für sie gemeinsam ein praktisch sehr wichtiger Gesichtspunkt in Frage, der sich aus der Gestaltung der Konzentrationsfunktionsgarbe der Adsorption ergibt.

Die die Adsorptionsgleichung

$$y = K \cdot x^b$$

darstellende Kurve steigt vom 0-Punkt des Koordinatensystems steil auf, um dann ganz allmählich in die die Richtung des Sättigungswertes bezeichnende Parallele zur Abszissenachse überzugehen. Technisch ausgedrückt heißt das, daß die ersten Spuren jedes Reagenz bei geringster Konzentration am stärksten adsorbiert werden und dementsprechend die stärksten Wirkungen entfalten, daß folgerichtig also das Optimum des technischen und wirtschaftlichen Erfolges nicht nur praktisch, sondern auch theoretisch mit kleinsten Reagenzmengen zu erzielen ist und, wenn es hier nicht eintritt, sich in der Mehrzahl der Fälle überhaupt nicht mehr erzielen läßt.

Diese im ersten Augenblick vielleicht überraschende Folgerung findet ihre ursächliche Begründung darin, daß es sich um Grenzflächenreaktionen handelt, und in der Trübe neben den Hunderten von Quadratzentimetern bis wenigen Quadratmetern spezifischer Oberfläche der überkolloidalen dispersen festen Teilchen die Hunderte und Tausende von Quadratmetern bis Zehner von Quadratkilometern spezifischer Oberfläche der kolloidal beziehungsweise molekular- und iondispers ausgebreiteten Reagenzien gegenüberstehen.

Jede zielbewußte Untersuchung neuer Reagenzien und

Vorkommen wird dementsprechend mit **Spuren** der Reagenzien, Mengen von wenigen Zehnern von Gramm, ja unter Umständen Bruchteilen von Gramm pro Tonne Roherz ihren Ausgang zu nehmen haben und damit rechnen müssen, daß bei Steigerung des Reagenzienzusatzes eine beobachtete Wirkung nur bis zu einem gewissen Punkte sich verstärken, unter Umständen jenseits dieses Punktes aber nicht nur gleichbleiben, sondern womöglich in ihr Gegenteil sich verkehren kann.

Das gilt ganz besonders für die Wirkung der Schutzkolloide zur Ausschaltung der Gangart oder diejenigen Substanzen, die Schutzkolloide in der Trübe erzeugen. Die wichtigsten Reagenzien dieser Art: Wasserglas, Kieselsäure, organische Kolloide wie Gummi arabicum, Leim, Eiweißstoffe, Tannin, Saponin, eine Reihe von Farbstoffen, Flußsäure und ihre Verbindungen usw. sind oben bereits genannt, ohne daß damit etwa die Zahl der zu diesem Zwecke sich eignenden Stoffe erschöpft wäre. Vielmehr ist mit Sicherheit anzunehmen, daß die Reihe dieser Reagenzien sich mit Fortschreiten der Technik mehr und mehr erweitern wird, wobei vielleicht insbesondere den Humussubstanzen, die heute wesentlich die Flotationsprozesse störend wirken, eine nicht unwichtige Rolle zufallen dürfte. Natürlich kann hier kein zielloses Herumprobieren, sondern nur systematische Adsorptions- und Sedimentationsversuche mit einem als billigsten und leichtest beschaffbar sich darbietenden Reagenz der einzelnen Örtlichkeit zum Ziele führen, wobei nie aus dem Auge zu verlieren ist, daß jedes Erzvorkommen sich in der Regel anders als ein prinzipiell gleiches an anderer Örtlichkeit verhält, Verallgemeinerungen also selten richtig sind. Jedenfalls läßt sich der gewünschte Effekt meistens mit mehreren Reagenzien erzielen.

Der gleiche Gesichtspunkt: größte Sparsamkeit mit Zusätzen, gilt aber auch, und zwar aus demselben Grunde, für die Bildung der gemischten Sekundärteilchen, d. h. der adsorptiven Komplexe, die nicht ausgeschieden, sondern vielmehr in den Prozeß eingeführt werden sollen. Für die Wahl der Reagenzien gibt hier das Studium der Koordinationsverbindungen und ganz allgemein der molekül-strukturellen Verwandtschaften und Eigentümlichkeiten, der gegenseitigen Löslichkeit usw. einen Anhalt, für welches die Arbeiten Werners und seiner Schüler eine klassische Richtschnur bilden. Im großen und ganzen kann man sagen, daß gleich und gleich sich hier gerne gesellt. D. h. Erzmineralien mit geringer Verwandtschaft zum Wasser bevorzugen in adsorptiver Hinsicht Reagenzien mit der gleichen

Eigentümlichkeit wie hohe Kohlenwasserstoffe usw., wobei allerdings, je nachdem es sich um offene Kohlenstoffketten oder geschlossene Ringe handelt: Aliphatische oder aromatische Verbindungen, je nach der Natur des Erzes, wie schon die oben mitgeteilten Tafeln zeigen, sehr wesentliche Unterschiede bestehen. Im allgemeinen ist die Adsorption der Kohlenstoffringe eine stärkere, als die der Ketten. Den reinen Ringverbindungen sind wiederum vielfach die heterozyklischen Verbindungen wie Pyridin, Pyrrol, Thiophen, Chinolin und ihre Derivate überlegen. Mit ihnen stehen die kondensierten Benzolringverbindungen wie Naphthalin und seine Derivate auf einer Stufe und ihnen wiederum gehen die durch ihre Neigung zur Polymerisation und Additionsreaktionen aller Art ausgezeichneten Terpene und Terpenderivate voran, namentlich die Terpenketone mit ihrer Verwandtschaft zum H_2S. Auch der Besitz intrazyklischer Kohlenstoffatome scheint von Wichtigkeit zu sein.

Der technische Ausdruck dieser Zusammenhänge ist die Verwendung sowohl der verschiedenen Destillationsprodukte des Rohpetroleums, ferner des Benzols, Phenols, der Teere, des Kreosots, Terpentins, Terpentinöls und Eukalyptusöls, in welchen letzteren von verschiedenen Autoren speziell das α- und β-Phellandren für diese gute Wirkung verantwortlich gemacht wird, und weiter von Harzen und Abfallölen aller Art zur erfolgreichen Flotation.

Oxydische Erze und solche, die oberflächlich durch Verwitterung oder andere Einflüsse oxydiert sind und demgemäß eine ausgesprochene Verwandtschaft zu OH und ähnliche Gruppen besitzen, lassen sich, wenigstens wenn sie durch Sulfierung nicht oberflächlich verwandelt sind, nicht ohne weiteres mit den gleichen Reagenzien flottieren, wohl aber gelingt dieses wenigstens teilweise unter Verwendung von Amino- und Sulfoderivaten derselben, Alkoholen usw. Die spezifischen Mittel zur Schwimmaufbereitung derartiger Erze sind jedoch die Fettsäuren und ihre Salze: die Seifen, organische Sulfoverbindungen und allgemein organische Hydrosole. Inwieweit hier bereits technische Erfolge erzielt sind, entzieht sich der Beurteilung, da bei sehr vager Fassung der Patentschriften die tatsächlichen Prozesse meist eifersüchtig vor jedem Bekanntwerden gehütet sind und vor allem bei diesen Erzen immer die Gefahr kolloidaler Ausbildung besteht, wo dann jede Schwimmaufbereitung versagt.

In den seltensten Fällen kommen Reagenzien rein für sich zur Anwendung, sondern in der Regel werden sie in Mischungen verwandt, für welche der Gesichtspunkt gilt, daß die Eigenschaften der

Reagenzien **additiv** sind, d. h. einander nicht aufheben, soweit es sich wenigstens um miteinander leicht mischbare oder ineinander lösliche Reagenzien handelt. Das gilt auch, wenn die Reagenzien wie es die Regel ist, schon von vornherein Mischungen verschiedener Substanzen sind.

Wie verhängnisvoll oder nützlich unter Umständen selbst minimale Spuren wirken können, illustrieren die Tatsachen, daß z. B. wenige 100 Gramm Saponin genügen, um eine große mit Öl arbeitende Flotationsanlage für Wochen hinaus betriebsunfähig zu machen und Spuren von Humusstoffen im Wasser unter Umständen die gleiche Wirkung haben, während andererseits die minimalen, von Metallteilen der Aufbereitungsmaschine in Lösung gehenden Spuren von Schwermetallsalzen, insbesondere Kupfersalzen, sich speziell bei der Aufbereitung von sulfidischen Zinkerzen als hervorragend förderlich erwiesen haben, wie beim sog. „Rätsel von Tenessee".

Alle derartigen Umstände: Verunreinigung des Speisewassers, Stoffe der Apparate und Maschinen hat daher der Flotationstechniker sorgfältigst zu berücksichtigen und in Rechnung zu ziehen. Ganz besonders gilt das auch für die in jedem Betriebe leicht eintretende Verunreinigung der Trüben mit Spuren von Schmieröl, die im günstigsten Falle zu äußerst unreinen Konzentraten, aber auch zum Versagen des ganzen Prozesses führen kann. Alles in allem muß die oberste Regel lauten: Jede Spur eines Stoffes, der nicht in den Prozeß hinein gehört, ist auf das sorgfältigste zu vermeiden, und alle Versuche im Laboratorium sind mit genau dem gleichen Wasser und der gleichen stofflichen Zusammensetzung der Apparate sowie Provenienz der Reagenzien anzustellen, wie sie im späteren Betriebe als vorliegend zu betrachten sind.

Daß alle der Aufladung der Komplexe dienenden Reagenzien mit besonderer Vorsicht zu wählen und zu handhaben sind, ergibt sich aus allem Obigen von selbst. Neben Alkalien und Säuren, und zwar nicht nur anorganischen, sondern auch organischen, kommen dafür speziell noch Schwermetallsalze, Manganiverbindungen, Amine, Cyanide usw. in Frage. Als ganz besonders wirksam haben sich nach den patentrechtlich geschützten Untersuchungen von Professor Nathansohn auch Farbstoffe, evtl. unter Bestrahlung mit Tages- oder künstlichem speziell kurzwelligem Lichte, sowie letztere allein, ferner nach sonstigen Angaben die Anlegung von Potentialdifferenzen und Durchleitung von Funkenentladungen durch die Trübe bewährt.

Was für den einzelnen Fall in Frage kommt, muß der Versuch entscheiden.

Hinzuweisen ist noch auf einen Umstand, der an sich selbstverständlich, dennoch wegen seiner Wichtigkeit eine besondere Hervorhebung verdient. Es existiert bei jedem Prozeß ein technisches und wirtschaftliches Optimum für den Zeitpunkt und die Reihenfolge der Reagenzienzusätze, ein Optimum, dem praktisch eine so große Wichtigkeit beigemessen wird, daß, so naheliegend dieser Gedanke für jeden Physiker ist, sogar der Versuch gemacht worden ist, ihn sich patentrechtlich schützen zu lassen.

Bezüglich der Reihenfolge der Zusätze ist eine Erläuterung überflüssig. Es versteht sich von selbst, daß Reagenzien, die nebeneinander gleichzeitig zur Wirkung kommen sollen, auch nebeneinander, d. h. zu gleicher Zeit in Mischung zugefügt werden dürfen oder sogar müssen, wie dem gewünschten Nacheinander der Wirkung auch das Nacheinander des Zusatzes entspricht. Was den Zeitpunkt des Reagenzienzusatzes anbetrifft, so geschah dieser bei den ältesten Verfahren zur Trübe selbst. Hält man sich das über die Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens disperser Teilchen Gesagte vor Augen, so leuchtet jedoch ein, daß diese Art des Reagenzienzusatzes keineswegs das Optimum darstellen kann, weder so weit es sich um Öle usw., noch um Elektrolyte handelt. Die Schwimmaufbereitung beginnt, wie oben betont, mit dem Mahlen des Gutes und endet mit der Zuführung von Luft oder einem sonstigen Gase. Zwischen diesen beiden Zeitpunkten ist also das Optimum auszuprobieren, d. h. es kann sich in vielen Fällen empfehlen und tut es in der Tat, unter Berücksichtigung der Erscheinung der differentiellen Zerkleinerung alle Reagenzien schon in den Mühlen beizugeben, vor allem aber die zur Aufladung der Öltröpfchen oder sonstigen eingeführten Makroionen bestimmten Elektrolyte diesen Substanzen: Ölen usw. von vornherein beizumengen. Auf letztere Weise wird nicht nur eine sehr große Ersparnis an Reagenz, sondern in der Regel auch eine sehr wesentliche Verbesserung der Konzentrate erreicht, da sich eben die Aufladung auf die Teilchen beschränkt, bei welchen man sie brauchen kann.

Leicht flüchtige Substanzen schließlich werden mit Vorteil der verwandten Luft oder dem sonstigen Gase beigefügt, indem man dieses einfach auf seinem Wege zum Apparat durch Lagen der in Frage kommenden, evtl. erwärmten Flüssigkeiten oder festen Stoffe

hindurchstreichen läßt. Es wird dadurch gleichzeitig die wünschenswerte möglichst feine Aufteilung erzielt.

In ganz besonderem Maße gilt das für diejenigen Substanzen, die zur Schaumerzeugung durch Erniedrigung der Oberflächenspannung und Verleihung von Scherungsfestigkeit an den Grenzflächen der Schaumbläschen dienen und die man schon mit Rücksicht auf die in der Oberflächenspannungserniedrigung gegebenen Ersparnismöglichkeiten an Arbeit (s. o.) unter allen Umständen besonders berücksichtigen sollte: die wasserlöslichen und meist leicht flüchtigen Anteile der Rohöle, Alkohole, Äther usw., wobei man sich allerdings stets vor Augen halten muß, daß diese „Schaumbildner" jeweils eine hohe Löslichkeit in den verwendeten „Sammlern" haben müssen.

Für nicht flüchtige „Schaumbildner", wie sie in erster Linie bei der Schwimmaufbereitung oxydischer Erze in Frage kommen: Seife, Saponin usw. ist dieser Weg zur Zuführung in Dampfform natürlich nicht gangbar.

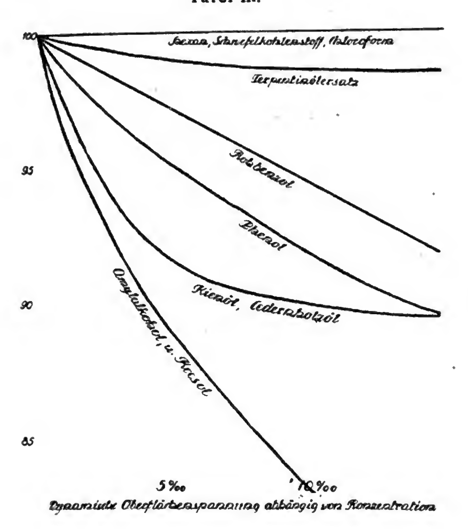
Bei allen „Schaumbildnern" aber ist, wie überall, zu berücksichtigen, daß auch hier die ersten Spuren des Zusatzes die relativ größte Wirkung auf die Oberflächenspannung ausüben und diese am stärksten erniedrigen, so daß auch hier vorsichtigste Dosierung aus theoretischen und praktischen Gründen in gleicher Weise angezeigt ist. Tafel III gibt die Konzentrationsfunktionskurven für einige der wichtigsten Reagenzien, unter welchen nebenbei bemerkt der Amylalkohol die erste Stelle einnimmt.

Weiter bedarf noch die Frage der differentiellen Schwimmaufbereitung, d. h. der Verarbeitung komplexer Erze, einiger kurzer besonderer Hinweise. Sie kann aus dem Rohmaterial geschehen, indem man dieses nacheinander verschiedenen Prozessen wie Rösten, Sulfieren usw. unterwirft, die nacheinander die verschiedenen Erzmineralien für die Schwimmaufbereitung greifbar oder ausscheiden machen, wobei bezüglich relativer Korngrößen dieselben Gesichtspunkte gelten, wie sie oben allgemein erläutert sind. In vielen Fällen, wie z. B. bei der Aufbereitung von manchen Blei-Zinkerzen aber wird es sich aus Sparsamkeitsgründen empfehlen, zunächst in einem Prozeß die gesamten Erzmineralien zu erfassen und nur das Konzentrat einer nochmaligen zur Differenzierung führenden Flotation zu unterwerfen. Was im Einzelfalle das Richtige ist, kann nur das betriebsmäßige Versuchsergebnis entscheiden, da sich auch in dieser Hinsicht die einzelnen Erzvorkommen außerordentlich verschieden verhalten. Daß in den Grundzügen für diese Konzentratflotation die gleichen Gesichts-

punkte gelten, wie für die Flotation im allgemeinen, liegt auf der Hand. Im übrigen verweise ich hier auf das bezügliche spätere Kapitel.

Weiter sei noch auf ein Moment hingewiesen, das zwar nicht für den Prozeß an sich, wohl aber für das wirtschaftliche Ergebnis von großer Bedeutung sein kann, namentlich wo es sich um kostspieligere Reagenzien handelt. Daß Wasser der verarbeiteten Trüben enthält stets eine nach dem Verfahren schwankende Menge nicht ausgenutzter Reagenzien. Wo es angängig ist, ist daher dieses Wasser zu klären

Tafel III.



Dynamische Oberflächenspannung abhängig von Konzentration

und erneut den Kreislauf zuzuführen, wodurch sich eine unter Umständen sehr erhebliche Ersparnis an Reagenzien ergibt. Auch hier aber kann stets nur der Betriebsversuch die endgültige Entscheidung bringen.

Über einen Punkt rein praktischer Natur muß sich bei allen Untersuchungen über die Schwimmaufbereitung jeder Techniker von vornherein im klaren sein, der schon hier betont werden muß, trotzdem er in einem späteren Abschnitt noch eingehend behandelt werden wird.

Die Zahl der auf Schwimmaufbereitungsprozesse erteilten Patente, im besonderen in den angelsächsischen Ländern, ist Legion und selbst für den Spezialisten kaum mehr zu übersehen, da, bedingt durch die fünf Jahre des Krieges und den heute noch bestehenden Kriegszustand mit den Vereinigten Staaten die Patentliteratur in vollem Umfange einstweilen noch kaum beschaffbar ist. Die naheliegende Anschauung, daß alle diese Patente, soweit sie nicht inzwischen in Deutschland angemeldet oder bereits erteilt sind, praktisch für Versuche in eigenen Betrieben keine Bedeutung haben, ist irrig oder doch mindestens praktisch unberechtigt aus zwei Gründen. Einmal sind seitens des Auslandes in den letzten Monaten zahllose Patentansprüche angemeldet, deren Umfang bei noch nicht erfolgter Veröffentlichung sich der Beurteilung entzieht, dann aber haben offenbar in voller Klarheit über die rechtliche Lage gerade in der letzten Zeit die amerikanischen und englischen Fachleute zu dem Mittel der allgemeinen Publizierung nicht nur ihrer Ergebnisse, sondern prophylaktisch auch ihrer Ansichten über mögliche neue Wege in den Fachzeitschriften gegriffen, in einem Umfange, daß es kaum eine Stoffgruppe oder eine Methode des Vorgehens mehr gibt, die nicht irgendwie bereits durch einen der meistens äußerst weit gefaßten Patentansprüche oder durch vagen Hinweis in zusammenfassenden Publikationen gedeckt wird. So liegt bei allen Arbeiten über Schwimmaufbereitung die Gefahr nahe, mit bereits bestehenden Interessen zu kollidieren oder infolge von „allgemeinem Bekanntsein" der betreffenden Prozesse wenigstens in prinzipieller Hinsicht sich um den Preis der Arbeit betrogen zu sehen. Diese Gefahr besteht selbst für längst in Deutschland erteilte Patente, erst recht für die große Zahl der Neuanmeldungen der letzten Zeit in weitem Umfange, wobei als Hauptgegner stets die Mineral Separation Ltd. mit ihrem für den Außenstehenden gar nicht zu überblickenden Bestande an Patenten und teilweise geradezu raffiniert gefaßten Publikationen ihrer leitenden Techniker zu betrachten ist. Das eingehendste Studium der gesamten Literatur unter Berücksichtigung der daraus sich patentrechtlich ergebenden Verhältnisse kann daher bei allen Arbeiten und ihrer Umsetzung in die Praxis dem Techniker nicht dringend genug angeraten werden, viel dringender als auf irgendeinem sonstigen Gebiete.

5. Übersicht der wichtigsten Untersuchungsmethoden von Erzen und Reagenzien für die Zwecke der Schwimmaufbereitung.

In einem kurzen Überblicke über das Gebiet der Schwimmaufbereitung im allgemeinen, wie ihn die vorliegende kleine Arbeit vorstellt, könnte ein Eingehen auf Untersuchungsmethoden als zu weitgehend und als eine überflüssige Belastung des Textes erscheinen. Das wäre richtig, wenn die Untersuchungsmethoden sich den allgemein in der Aufbereitungstechnik üblichen durchweg anschlössen, oder sich ohne weiteres daraus entwickeln ließen. Da dieses aber durchaus nicht der Fall ist und im Gegenteil die meisten Methoden aus dem Techniker fern liegenden Gebieten stammen, zudem ein recht erheblicher Aufwand mit Geheimniskrämerei gerade in wichtigen Punkten getrieben wird, scheint mir eine kurze Übersicht mit Hinweisen, wo näheres über die Begründung und Anwendung der fraglichen Methoden zu finden ist, dennoch angezeigt.

Nach den oben entwickelten Gesichtspunkten gliedern sich die Untersuchungsmethoden in folgende fünf Gruppen:

a) Untersuchung der Korngrößen der Mahlprodukte und ihres Verhaltens gegenüber der Trübe zugesetzten Reagenzien.
b) Untersuchung der Viskosität und der Oberflächenspannungsverhältnisse der Trübe.
c) Untersuchung der Adsorptionserscheinungen.
d) Untersuchung der Ladungsverhältnisse der dispersen Teile.
e) Untersuchung der Komplexbildung und des technischen Erfolges im engeren Sinne.

a) Untersuchung der Korngrößen der Mahlprodukte und ihres Verhaltens gegenüber der Trübe zugesetzten Reagenzien.

Das alte, klassische Mittel zur Bestimmung der Korngrößen eines Mahlgutes ist die Trennung derselben in einer sorgfältig entnommenen Durchschnittsprobe durch Siebe, wofür mit Rücksicht auf den allgemeinen Sprachgebrauch der Technik und die Vergleichsmöglichkeit der Verwendung der englischen Siebbezeichnungen, die die Zahl der Maschen pro Zoll angeben, zu bevorzugen ist, aus welcher sich die tatsächlichen Korndurchmesser in Millimetern sehr leicht an der Hand von Tabellen berechnen lassen[1]. Die Analyse der Siebprodukte gibt

[1] Vorwürfe wegen mangelnden Nationalbewußtseins nehme ich im Interesse der Praxis als genossen an!

dabei einen wertvollen Aufschluß über die relative Zerkleinerung der Komponenten des Roherzes. Diese Analyse kann, wenn es auf größte Genauigkeit ankommt, eine chemische sein. In der Regel reicht jedoch eine Quantitätsbestimmung auf geometrischem Wege unter dem Mikroskop, die die Volumenprozente der einzelnen Mineralien im Ganzen ergibt, vollständig aus.

Zu diesem Zwecke fertigt man ein Präparat des Siebgutes mit möglichst gleichmäßiger Kornverteilung, die sich in der Weise erreichen läßt, daß man das sorgfältig getrocknete Siebgut in einem Tröpfchen erwärmten Kanadabalsam gründlich verrührt und das Tröpfchen vorsichtig mit einem Deckglas auf dem Objektträger breitquetscht. Mit Hilfe eines Netz-Okularmikrometers mißt man dann alle Strecken der einzelnen Netzlinien, die über die einzelnen interessierenden Komponentenkörnchen führen, soweit solche im Netzfeld sichtbar sind. Da das Verhältnis dieser Streckensummen gleich dem Verhältnis der von den einzelnen Mineralarten eingenommenen Flächensummen und bei annähernder Dickengleichheit der Partikel, wie sie im Siebgute vorliegt, gleich dem Verhältnis der Volumina ist, lassen diese sich ohne weiteres genähert daraus berechnen.

Wenn z. B.: a die Streckensumme der Gangart, b die eines interessierenden Minerals, x die Volumprozent der Gangart sind, so ist

1. $$\frac{a \cdot 100}{a + b} = x.$$

Sind blättchenförmige Minerale, wie Glimmer, in dem Präparat vorhanden, deren Teilchen in ihrer Dicke erheblich von dem Durchschnitt der Körnchen abweichen, so ermittelt man durch einige Messungen die durchschnittliche Dicke dieser Blättchen gesondert „und multipliziert die für den Glimmer erhaltene Streckensumme mit $\frac{s}{s_1}$, wobei s die Dicke des Glimmers, s_1 die durchschnittliche Dicke der anderen Minerale bedeutet."

„Sind die spezifischen Gewichte der in Vergleich gezogenen Mineralarten und auch die Dichte des ganzen Mineralgemenges bekannt" — und das ist bei derartigen technischen Untersuchungen eine selbstverständliche, nicht besonders zu begründende Voraussetzung! —, „so läßt sich statt des Volumverhältnisses auch das Gewichtsverhältnis ermitteln nach der Formel

2. $$\frac{s_1 d_1}{SD} + \frac{s_2 d_2}{SD} + \frac{s_3 d_3}{SD} + \ldots\ldots = 1,$$

wobei s_1, s_2 usw. die Streckensummen und d_1, d_2 usw. die Dichte der einzelnen Mineralarten, S die Summe von s_1, s_2 . . ., D die Dichte des ganzen Mineralgemenges bedeutet[1]).“

Bei einiger Übung nehmen derartige Bestimmungen, die für die meisten praktischen Fälle vollkommen ausreichen, pro Probe wenig mehr als eine Viertelstunde in Anspruch und ersparen viele kostspielige und zeitraubende Analysenarbeit. Sie sind daher aufs wärmste zu empfehlen, wo es sich nicht um ganz genaue Daten handelt, für welche die chemische Analyse unumgänglich ist. Besonders genau werden die Resultate, wenn man das Präparat zu einem Dünnschliff mit gleichmäßiger Dicke verarbeitet, was wohl nicht besonders hervorgehoben zu werden braucht.

Sehr wesentlich erhöhen läßt sich die Sicherheit des Resultates durch Wiederholung der Messung an einer größeren Zahl von Präparaten, wo dann der mittlere Fehler, besser noch der wahrscheinliche Fehler der Beobachtungen ein wertvolles Kriterium zur Beurteilung des Ergebnisses bildet.

Ist v die Abweichung der einzelnen Prozentzahlen vom arithmetischen Mittel, n die Zahl der Beobachtungen, so ist der mittlere Fehler der Einzelbeobachtung

3. $$m = \pm \sqrt{\frac{v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \ldots}{n-1}};$$ der des Mittels

4. $$M = \pm \frac{m}{\sqrt{n}},$$

woraus sich durch Multiplikation mit 0,6845 der entsprechende wahrscheinliche Fehler ergiebt. Direkt berechnet ist der wahrscheinliche Fehler der Einzelbeobachtung genügend genau nach ersten Potenzen:

5. $$r = \pm 0{,}845 \cdot \frac{v_1 + v_2 + v_3 \ldots}{\sqrt{n\,(n-1)}}$$

6. der des Mittels $$R = \pm 0{,}845 \cdot \frac{v_1 + v_2 + v_3 \ldots}{n\sqrt{n-1}}.$$

Einzelheiten über die Anwendung der Fehlerwahrscheinlichkeitsrechnung sind aus den einschlägigen mathematischen Fachwerken zu entnehmen. Was hier interessiert, ist die Tatsache, daß es außer-

[1]) Seemann: Leitfaden der mineralogischen Bodenanalyse, Wilh. Braumüller (Wien u. Leipzig 1914).

ordentlich unwahrscheinlich ist, daß ein Resultat außerhalb der Grenzen: Arithmetisches Mittel $\pm 4 \cdot r$ liegt, derartige Abweichungen also auf grobe Beobachtungsfehler schließen lassen, die auf diese Weise vermeidbar werden.

Es wäre aber ein Irrtum, zu glauben, daß die Siebanalyse eines Mahlgutes im allgemeinen für Untersuchung zu Zwecken der Schwimmaufbereitung ausreicht. Eine nähere Überlegung der in den ersten Abschnitten über die Stabilität von dispersen Systemen gemachten Ausführungen lehrt, daß es viel mehr, als auf die Korngrößen an sich, so wichtig diese auch sind, auf die relativen Absatzgeschwindigkeiten ankommt. Ihr Studium muß also ergänzend hinzutreten. Es ist hier nicht der Ort, auf die komplizierten Gesetze der Gleichfälligkeit einzugehen, wegen deren ich auf die Ausführungen von Kegel[1]) und meine eigenen[2]) verweise. Praktisch wird man um eine experimentelle Untersuchung des Verhaltens des Mahlgutes beim Sedimentieren nicht herumkommen und zwar wird sich diese Untersuchung sowohl auf das Mahlgut als Ganzes, wie auf die einzelnen möglichst rein zu gewinnenden Komponenten für sich unter dem Einfluß der verschiedenen zugesetzten koagulierenden oder als Schutzkolloid wirkenden Reagenzien erstrecken müssen.

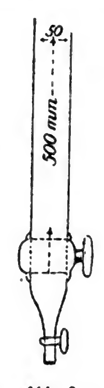


Abb. 6. Sedimentierzylinder.

Hierfür sind zwei Apparate zu empfehlen, von welchen der erste die Möglichkeit gibt, einzelne Fraktionen zu untersuchen, während der zweite eine genaue Aufnahme der gesamten Sedimentationskurve gestattet.

Der erste Apparat, den Abbildung 6 zeigt, ist ein 5 cm im lichten Durchmesser messendes Sedimentierrohr, dessen Einzelheiten sich aus der Abbildung ergeben.

Dasselbe gestattet, nach je nach dem Einzelfalle beliebig zu variierenden Zeiten, die aus einer Flüssigkeitssäule von 50 cm Höhe abgesetzten Teilchen quantitativ zu entnehmen und zu analysieren. Sein Gebrauch ist ohne weiteres klar.

Der zweite Apparat, den Abbildung 7 zeigt, ist in die bodenkundliche Forschung von Wiegner in Anlehnung an Sven Odén eingeführt und bildet ein Gerät, das in keinem Aufbereitungslabora-

[1]) K. Kegel: Die Fallbeschleunigung von Körpern im beengten, mit Flüssigkeit erfüllten Raume: Metall und Erz. 22. XII. 1920.

[2]) P. Vageler: Zur Gleichfälligkeitsregel. Metallbörse, Nr. 8, 9. 1920.

torium fehlen sollte, leider aber bisher wohl kaum in überhaupt einem steht. Er besteht aus zwei kommunizierenden Röhren, deren Durchmesser sich nach meinen Erfahrungen zweckmäßig für die hier interessierenden Untersuchungen wie 10:1 verhalten. An der weiteren Röhre, dem „Fallrohr", befindet sich ein weiter Ablaufstutzen a, der durch einen Hahn verschlossen ist. An dieses weitere Rohr setzt das enge „Steigrohr", wie die Abbildung zeigt, 10—15 cm über dem Boden ein, wobei der Ansatz erweitert und steilgestellt ist, um das Festlagern von Teilchen in ihm nach Möglichkeit zu verhindern. 100 cm über dem durch eine O-Marke bezeichneten Mittelpunkt dieses Ansatzes befindet sich eine O-Marke, von welcher auf dem weiteren Rohr je 5 cm nach oben und unten, auf dem engeren unter Berücksichtigung der Kapillarkorrektion 5 cm nach unten und 20 cm nach oben eine Millimeterteilung mit starken Zentimenterstrichen angebracht ist. Die angebrachten Haken H gestatten den Apparat schnell in genau senkrechter Stellung aufzuhängen. Sämtliche Raumverhältnisse, insbesondere der Inhalt des Fallraumes zwischen der unteren und oberen O-Marke und der des Steigerohres innerhalb der Millimeterteilung sind experimentell genau zu ermitteln, ebenso der Inhalt des weiten Rohres bei geschlossenem seitlichen und unteren Hahn unterhalb der unteren Marke.

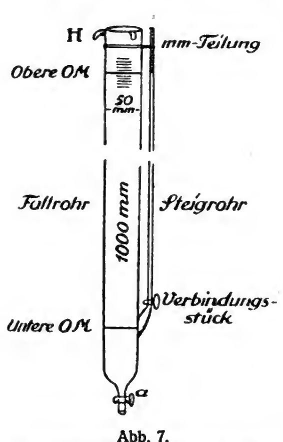


Abb. 7.
Sedimentierapparat nach Wiegner.

Beim Gebrauch des Apparates wird die zu untersuchende Trübe, deren Konzentration an festen Teilen genau bekannt sein muß, bei geschlossenem Verbindungshahn und Ablaufhahn bis zur oberen O-Marke in das Fallrohr gefüllt, wähend das Steigrohr bis zum oberen Rande reines Wasser enthält. Zur gleichmäßigen Verteilung der dispersen Substanzen in der ganzen Flüssigkeit wird der ganze Apparat mit seinem Inhalt kräftig umgeschüttelt, wobei man das vollkommen gefüllte Steigrohr mit dem Finger verschließt, und dann so schnell als irgend möglich in senkrechte Lage gebracht unter Öffnung des Verbindungshahnes. Es stellt sich dadurch, nachdem sofort der über-

schüssige Inhalt des Steigrohres in das Füllrohr abgeflossen ist und etwa im Verbindungsteile haftende feste Partikelchen in dasselbe herabgespült hat, ein schnellstens abzulesender Anfangsmeniskusstand im Steigrohr ein, der sich mit der Zeit verringert und in Intervallen dauernd abzulesen ist. Dieser Stand ist anfangs erheblich höher als im Fallrohr, da die Trübe ein höheres spezifisches Gewicht als das reine Wasser besitzt. Mit seinem Sinken wird also kontinuierlich die Abnahme des spezifischen Gewichtes der im Fallrohr befindlichen Flüssigkeit gemessen und damit die Menge und Schnelligkeit des Absatzes der in der Trübe vorhandenen Teilchen. Die Untersuchung ist beendet, sobald unter Einrechnung der Kapillarkorrektion die Flüssigkeit in beiden Röhren gleich hoch steht, d. h.

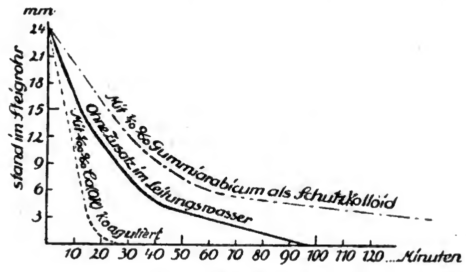
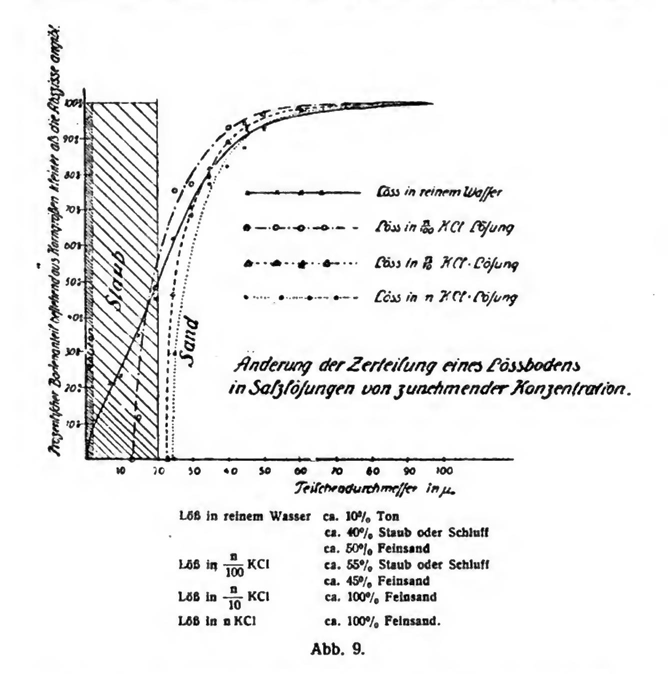


Abb. 8.
Sedimentationskurve von Eisenschlamm.

sobald nach Ausfall sämtlicher suspendierter Teilchen in beiden Röhren die Flüssigkeit das gleiche spezifische Gewicht besitzt. Leicht anzulegende Hilfstabellen lassen eine schnelle Auswertung der Ablesungen in Prozenten fester Substanz zu.

Es leuchtet ohne weiteres ein, daß aus dem Verlauf der Kurve, welche die Abnahme des Meniskusstandes als Funktion der Zeit ergibt, sich weitgehende Schlüsse auf den Sedimentationsverlauf in seinen feinsten Einzelheiten ziehen lassen, und zwar gerade die Schlüsse, die zur technischen Beurteilung des Reagenzienzusatzes erforderlich sind, bei welchen es ja wesentlich auf die Untersuchung der Prozesse als Zeitfunktion ankommt. Abbildung 8 gibt von einem durch Sieb 250 getriebenen feinen Schlamm etwas schematisiert die äußerst charakteristischen Sedimentationskurven wieder, wie sie sich bei Zusatz

verschiedener Reagenzien ergeben. Handelt es sich um eine einheitliche Substanz, so gestattet eine Umrechnung nach einfachen Formeln, wegen deren Einzelheiten ich auf die Originalarbeiten von Sven Odén[1]) und Wiegner[2]) verweise, von dieser Zeitkurve auf Korngrößen überzugehen und die Korngrößenzusammensetzung des Ma-



Löß in reinem Wasser	ca. 10% Ton
	ca. 40% Staub oder Schluff
	ca. 50% Feinsand
Löß in $\frac{n}{100}$ KCl	ca. 55% Staub oder Schluff
	ca. 45% Feinsand
Löß in $\frac{n}{10}$ KCl	ca. 100% Feinsand
Löß in n KCl	ca. 100% Feinsand.

Abb. 9.

terials bis in die feinsten Einzelheiten festzustellen, eine Möglichkeit, die für die Aufbereitungspraxis von geradezu grundlegender Bedeutung ist und sich auf keinem anderen Wege verwirklichen läßt. Als Illustration des zuletzt Gesagten seien noch in Abbildung 9 einige

[1]) Internat. Mitt. f. Bodenkunde 5, 257—311 (1915).
[2]) Landw. Versuchsstationen 91, 41—79 (1918).

Versuchsresultate Wiegners mit der Koagulation von Lößaufschwemmung durch verschieden prozentige KCl-Lösung in graphischer Form mitgeteilt, aus welchen die großen Vorteile des Verfahrens zur Verfolgung der feinsten Nuancen der Sedimentation ohne jede weitere Erläuterung erhellen.

b) Bestimmungen der Viskosität und Oberflächenspannung.

Die Bestimmung der Viskosität der Trüben und ihrer Änderung durch Reagenzienzusatz kommt bei den stets geringen verwendeten Konzentrationen nur in Ausnahmefällen in Frage. Als ein sehr geeignetes Verfahren ist das von Ostwald angegebene zu empfehlen, dessen Darstellung sich in dem Werke von Kohlrausch: Lehrbuch der prakt. Physik, 13. Aufl. 1921, S. 246ff. angegeben findet, wohin hier verwiesen sei.

Um so wichtiger ist die Bestimmung der Oberflächenspannung und ihrer Änderung, wie oben auseinandergesetzt ist. Es handelt sich dabei nicht sowohl um die Bestimmung der sog. statischen Oberflächenspannung, die an Grenzflächen flüssig-gasförmig sich nach längerer Zeit einstellt, als vielmehr besonders um die Bestimmung der dynamischen Oberflächenspannung, die beim Entstehen von Gasblasen in Flüssigkeiten sofort, bedingt durch die stoffliche Zusammensetzung der Flüssigkeit an der Phasengrenze auftritt. Hinsichtlich der Bestimmung der statischen Oberflächenspannung sei auf das soeben erwähnte Werk von Kohlrausch verwiesen, mit der Bemerkung, daß für technische Zwecke bei allen Methoden die Ermittelung relativer Werte genügt. Die Bestimmung der dynamischen Oberflächenspannung im obigen Sinne hat, da es sich auch hier in erster Linie um die Ermittelung von relativen Zahlen handelt, die messende Physik noch nicht eingehend beschäftigt. Umfangreiche Versuche, den Einfluß des Zusatzes von Reagenzspuren zur Trübe bzw. zu Wasser usw. dem obigen Gesichtspunkt entsprechend in vergleichenden Messungen zu erfassen, deren Ergebnisse Schlüsse auf das Verhalten der Stoffe im großen gestatten, haben mich zu der in Abbildung 10 dargestellten Meßapparatur geführt, die eine Modifikation eines von Jäger vorgeschlagenen Verfahrens zur Messung der Oberflächenspannung bildet.

Ein mit Anilin und gesättigtem Anilinwasser beschicktes Differentialmanometer mit 50 cm unterhalb der möglichst weiten Kugeln messenden Schenkeln steht durch Druckschläuche unter Zwischenschaltung eines gläsernen T-Rohres mit einem genau plan und zur scharfen Schneide geschliffenen und genau senkrecht gestellten Glas-

rohr von 10 cm Länge und 3—5 mm lichter Weite in Verbindung, das 2—3 mm tief in die in einem tiefen Glasschälchen enthaltene Untersuchungsflüssigkeit eintaucht. Vom T-Stück führt ein weiterer Druckschlauch zu einem Preßgasbehälter, wobei ein Quetschhahn zur genauen Regulierung des Gasstromes dient. Läßt man nun Gas durch das T-Rohr treten, so steigt es durch die Flüssigkeit in Bläschen, deren Binnendruck außer von dem hydrostatischen Druck wesentlich von der Oberflächenspannung an der Phasengrenze abhängt und am Differentialmanometer in beliebigen Einheiten direkt ablesbar ist. Bei der außerordentlichen Empfindlichkeit des angegebenen Manometers, die etwa das 500fache von der des Quecksilbermanometers

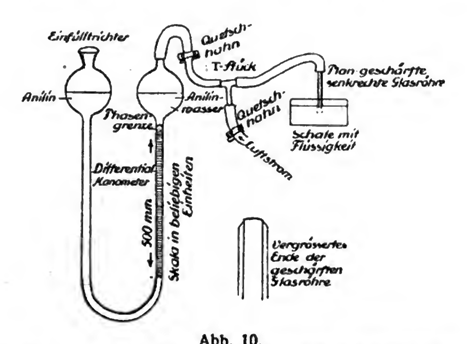


Abb. 10.
Apparat zur Bestimmung der Oberflächenspannungsänderungen.

beträgt, würde eine Änderung der Eintauchtiefe des Rohres in die Untersuchungsflüssigkeit von Fall zu Fall um Zehntel von Millimetern bereits Fehler von einer Größe bedingen, daß sie das Ergebnis der ganzen Messung in Frage stellen. Diesem Übelstande läßt sich sehr leicht dadurch abhelfen, daß man bei jeder Messungsreihe erneut von der ursprünglichen Flüssigkeit ausgeht, zu welcher man die abgemessenen Mengen des zu untersuchenden Reagenz fügt, die bei genügender Größe des Gefäßes nur eine völlig zu vernachlässigende Erhöhung des Flüssigkeitsniveaus bei den in Frage stehenden minimalen Konzentrationen bedingen. Bei Blasenentwicklung in der Weise, daß die Blasen schnell aufeinander folgen, ohne sich jedoch gegenseitig zu stören, stellt sich in Bruchteilen einer Minute das Differentialmano-

meter auf seinen Endstand ein, der abgelesen und auf die an der ursprünglichen Flüssigkeit genommenen Ablesung = 100 der gewählten Teilungseinheit bezogen wird.

Die so ermittelten relativen Werte der Oberflächenspannungsänderung enthalten noch einen prinzipiellen Fehler insofern, als bei Änderung des Benetzungswinkels durch den Reagenzienzusatz und damit der Kapillarattraktion des Glases der hydrostatische Druck sich ebenfalls, wenn auch um geringe Beträge, ändert. Eine Umrechnung auf absolute Werte ist daher gegenstandslos, weil zu ungenau. Bei vorzüglicher Übereinstimmung der nach dem beschriebenen Verfahren ermittelten Werte bei gleichen Versuchsreihen und der weitgehenden Übertragbarkeit der Ergebnisse auf technisches Ausmaß, kann dasselbe jedoch für technische Zwecke als schnell und vergleichsweise sicher vergleichbare Zahlen ermittelnd, warm empfohlen werden. Daß man jede Versuchsreihe wiederholt vornehmen muß, um durch Ermittelung der wahrscheinlichen Fehler (s. o.) grobe Versuchsfehler auszuschließen, versteht sich von selbst, ebenso, daß nur bei allergrößter Sauberkeit der ganzen Apparatur und Innehaltung gleichmäßiger Temperaturen brauchbare Resultate zu erzielen sind. Der wahrscheinliche Fehler der Einzelresultate sollte 5% des Wertes nicht überschreiten, was für die beabsichtigten Zwecke vollkommen genügt.

c) Die Bestimmung der Adsorption.

Die Bestimmung der Adsorption und Absorption von Gasen bedarf einer besonderen Besprechung nicht, da die Methoden als allgemein bekannt vorausgesetzt werden dürfen und sich in jedem Lehrbuch der Gasanalyse usw. finden. Weniger in der technischen Praxis bekannt ist das Verfahren der Adsorptionsbestimmung von Dämpfen, das für die Zwecke der Hygroskopizitätsbestimmung von Bodenarten durch Mitscherlich eine gründliche Durcharbeitung gefunden hat, für den vorliegenden Zweck jedoch eine gewisse Vereinfachung gestattet und andererseits einer Erweiterung bedarf. Es sei daher das praktische Vorgehen kurz dargestellt.

10—20 g der fein zerkleinerten und bezüglich ihrer Korngrößenzusammensetzung möglichst genau bekannten Substanzen werden in einem flachen, möglichst dünnwandigen und daher leichten Kristallisier-Schälchen mit angeschliffener Deckelscheibe in möglichst flacher, gleichmäßiger Schicht ausgebreitet und bis zur Gewichtskonstanz im Trockenschrank bei 101° getrocknet. Das Vorgehen von Mitscherlich, die Trocknung über Phosphorpentoxyd im Vakuum vorzunehmen,

gibt noch besser übereinstimmende Resultate, ist aber für praktische Zwecke im technischen Laboratorium zu umständlich. Beim Wägen ist sorgfältig die angeschliffene Deckscheibe aufzusetzen und nach der letzten Wägung das wieder geöffnete Schälchen mit der Substanz möglichst schnell in einen mit Ansatzstutzen versehenen Exsikkator zu bringen, welcher in seinem unteren Teile die Flüssigkeit enthält, deren Dampf untersucht werden soll. Unter Verwendung eines guten Dichtungsfettes wird der Exsikkator geschlossen und zweckmäßig auf 5—6 mm Quecksilberdruck evakuiert, worauf man ihn an einem vor Temperaturschwankungen und vor allem auch vor Strahlungen aller Art geschützten Ort sich selbst überläßt, bis sich beim Nachwiegen das Gewicht der Substanz, das selbstverständlich wieder mit aufgelegtem Deckel festgestellt wird, nicht mehr ändert. Bei 10° C genügt in der Regel eine 72stündige Exposition zur Erreichung der Gewichtkonstanz, doch empfiehlt es sich, den benötigten Zeitraum jedesmal gesondert festzustellen.

Anstatt zu evakuieren, kann man auch von dem Ansatzstutzen des Exsikkators ein Röhrchen ca. 2—3 mm in Quecksilber tauchen lassen, um auf diese Weise einem etwa im Exsikkator entstehenden Überdruck Gelegenheit zum Ausgleich zu geben. Unterschiede in den Resultaten sind gegenüber der Evakuierung hierdurch nicht bedingt, nur dauert die Einstellung des Gleichgewichts in der Regel etwas länger.

Die schließliche Wägung ergibt die von der angewandten Substanz adsorbierte Menge des verwendeten Dampfes, unter Berücksichtigung seines Druckes. In der Regel wird man sich für jedes Stoffpaar mit der Feststellung der Adsorption des bei der Untersuchungstemperatur gesättigten Dampfes begnügen müssen. Dabei ist nun ein Umstand zu beachten, dessen Vernachlässigung bei aller Einfachheit der Methode zu völlig unbrauchbaren Resultaten führt. Bei jedem Arbeiten mit gesättigten Dämpfen treten nämlich bei der geringsten Temperaturschwankung, wie sie auch beim sorgfältigsten Vorgehen nicht zu vermeiden ist, sehr leicht Kondensationsvorgänge auf, die bei Gleichheit der Dampfspannungen des kondensierten Stoffes auf der angewandten Substanz und des flüssigen, den Dampf liefernden Stoffes natürlich nicht mehr selbsttätig rückgängig werden. Anstatt also die rein adsorptiv gebundene Menge zu messen, kann es sich leicht ereignen, daß man ein reines Zufallsprodukt der Kondensation mißt und zu hoffnungslosen Differenzen zwischen seinen Kontrollbestimmungen gelangt.

Erfreulicherweise läßt sich dieser Übelstand durch einen sehr einfachen Kunstgriff beseitigen. Man verwendet die den Dampf liefernde Substanz nicht rein, sondern löst darin in Mengen von wenigen Prozent einen bei der Untersuchungstemperatur keinen merkbaren Dampfdruck besitzenden Stoff: in Wasser z. B. nach dem Vorgang Mitscherlichs Schwefelsäure (10%), in organischen Flüssigkeiten Vaselin od. dgl. (2—5%). Nach bekannten Gesetzen wird auf diese Weise der Dampfdruck der betreffenden Substanz eine Kleinigkeit unter den Druck des gesättigten Dampfes erniedrigt. So gering diese Differenz ist, die sich für ganz genaue Untersuchungen leicht rechnerisch feststellen läßt, genügt sie doch, um schon an sich Konden-

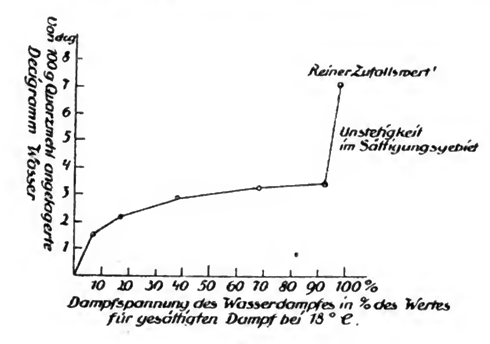


Abb. 11.
Adsorptionskurve des Wasserdampfes an Quarzmehl.

sationserscheinungen hintan zu halten. Treten diese bei zufälligen größeren Temperaturschwankungen, wie sie in technischen Laboratorien leicht vorkommen, dennoch ein, so werden sie relativ schnell von selbst rückgängig und das Endresultat wird nicht verfälscht. Denn da die kondensierte Substanz bei jeder Temperatur einen höheren Dampfdruck hat, als die ursprünglich verwendete Mischung, destilliert der adsorptiv nicht gebundene Überschuß sofort wieder in die Mischung zurück.

Zur Illustration dieses Verhaltens der Dämpfe und der durch Kondensationsvorgänge beim Erreichen der Sättigung gegebenen Fehlermöglichkeit diene die in Abbildung 11 wiedergegebene Adsorptionskurve des Wasserdampfes gegenüber Quarz, zu welcher eine nähere Erläuterung sich erübrigt, da die Unstetigkeit der Kurve in der Um-

gebung des Sättigungspunktes für sich spricht, die durch eine Temperaturschwankung von 0,25° künstlich erzielt wurde, also eine Schwankung, wie sie im technischen Laboratorium kaum sich vermeiden läßt.

d) Bestimmung des Ladungssinnes und der Ladungsgröße.

Bezüglich der Bestimmung des Ladungssinnes und der Ladungsgröße der dispersen Teilchen verweise ich auf das mehrfach erwähnte Werk von Kohlrausch, sowie auf R. Zsigmondy: Kolloidchemie, Leipzig 1918. Zur Untersuchung von Emulsionen und allerfeinsten Suspensionen ist natürlich das Ultramikroskop heranzuziehen. Ein einfacher Paraboloidkondensor zur Dunkelfeldbeobachtung reicht für die meisten Untersuchungen vollkommen aus.

e) Technische Untersuchungen im engeren Sinne.

Zu den technischen Untersuchungen im engeren Sinne des Wortes ist in erster Linie das Studium der Sammelwirkung der Reagenzien zu rechnen. Man nimmt dieses am einfachsten in der Weise vor, daß man im Reagenzglas eine beliebige (für quantitative Versuche eine abgewogene) Menge des interessierenden Mineral- oder Erzpulvers in einer Schicht von 4—5 cm Wasser aufschlämmt und das Ganze dann mit 1—2 cm des zu prüfenden Reagenz überschichtet. Durch energisches Umschütteln des verschlossenen Gläschens wird eine innige Durchmischung des ganzen Inhaltes hergestellt und das Ergebnis unter Zuhilfenahme von Lupe und Mikroskop geprüft. Schwerflüssige Öle usw. eignen sich zu dieser Art des Vorgehens nicht, namentlich nicht, wenn ihr spezifisches Gewicht dem des Wassers nahekommt. Unter Berücksichtigung des oben Ausgeführten wird es sich in solchem Falle empfehlen, um freilich kein spezielles Versuchsergebnis aber doch ein allgemeines zu erhalten, an ihrer Stelle niedere Homologe von ähnlichem konstitutivem Aufbau zu verwenden.

Die eigentlichen Aufbereitungsversuche, deren Ergebnisse auf die Praxis anwendbar sein sollen, wird man zweckmäßig unter allen Umständen nach Verfahren vornehmen, die den später technisch im großen beabsichtigten möglichst nahe kommen, d. h. an Modellen der in Aussicht genommenen Flotationsapparate, bei welchen freilich alle Einzelheiten unter Wahrung des Typs weggelassen sein können.

Sieht man von den heute kaum mehr als historisches Interesse beanspruchenden älteren Prozessen ab, so kommen drei Typen in der Hauptsache in Frage.

1. Einpressen von Luft oder einem sonstigen Gase in die mit den Flotationsreagenzien versetzte Trübe durch poröse Böden oder Wände.	Callowprozeß u. a.
2. Mechanisches Eintreiben von Luft in die Trübe und Schaumerzeugung durch starkes Rühren.	Ältere Mineral Separation Prozesse.
3. Verstäubung der Trübe und damit sehr intensive Schaumerzeugung durch Einführung von Preßluft oder Dämpfen mit Hilfe von Düsen usw.	Gröndalprozeß, Neuere Pat. der Mineral Separation. Neuanmeld. von Beer, Sondheimer & Co.

Bei 1 und 3 wird man vollständig auf durch die Patentinhaber genehmigte Modelle angewiesen sein. Für Versuche nach Typus 2 genügt ein kleines in einen Glaszylinder eingebautes Rührwerk, wie es Abb. 12 zeigt. Noch einfacher für qualitative Versuche ist einfaches Schütteln der mit den Reagenzien in geeigneter Konzentration versetzten Trübe im Reagenzglas, nach wohl begründeter englischer Vorschrift „bis der Arm weh tut", oder Stampfen der Mischung in einem Glaszylinder mit einem durchbrochenen Stampfer, wie die Milch im Butterfaß.

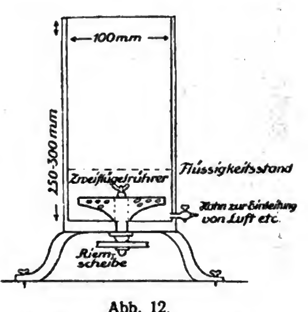


Abb. 12.
Laboratoriumsapparat für einfache Flotationsversuche.

Der Gehalt der Konzentrate an wertgebenden Bestandteilen kann, wo es sich um leicht zu unterscheidende Mineralien in nicht zu großer Feinheit handelt, geometrisch unter dem Mikroskop ermittelt werden, wenigstens genähert (s. o.). Bei sehr großer Feinheit der Erzteilchen ist diese Methode jedoch zu ungenau und die chemische Analyse des Konzentrats und der Abgänge ist dringend zu empfehlen.

Aus den Analysendaten läßt sich, wenn H% Metall im Aufgabegut, A% Metall im Abgang, C% Metall im Konzentrat bedeutet, das Ausbringen nach folgender einfacher Formel berechnen:

$$\text{Ausbringen} = \frac{100\,(H-A)\,C}{H\,(C-A)}$$

Was den Schaum anbetrifft, so wird ein solcher mit einer Blasengröße von 1—1,5 cm Durchmesser und einer gewissen Zähigkeit als das Optimum angesehen.

6. Übersicht einiger wichtiger im Großbetriebe erprobter Prozesse.

Eine eingehende Darstellung der gesamten praktisch in Anwendung befindlichen Prozesse der Schwimmaufbereitung zu geben, würde eine sehr dankenswerte Aufgabe von größtem Interesse für die deutsche Technik sein. Leider ist diese Aufgabe völlig unlöslich aus den folgenden Gründen:

In erster Linie würde eine solche Darstellung einen Raum beanspruchen, der weit über den Rahmen des vorliegenden kleinen Werkes hinausgehen würde. Es liegen schätzungsweise 2500 Patente für Schwimmaufbereitung in den einzelnen Ländern vor, von sehr zahlreichen überhaupt nicht veröffentlichten und doch benutzten Verfahren abgesehen. Eine erschöpfende Behandlung würde dementsprechend Bände füllen und dabei dennoch von relativ geringem Werte sein.

Denn — und dieses ist der zweite Grund — über die vitalen Punkte der Einzelprozesse, sei es in chemischer, sei es in maschineller Hinsicht schweigen die meisten recht vage gefaßten Patentschriften sich aus, und die Fachliteratur enthält erst recht keine brauchbaren Angaben, weil bei der Schwimmaufbereitung noch mehr als auf sonstigen technischen Gebieten eine Geheimniskrämerei geübt wird, die in schlecht gerechnet dreimal soviel „Geheimverfahren" gipfelt, als es Prozesse gibt. In diese einen Einblick zu erhalten ist unmöglich, und hätte auch dann nur, wie aus den oben gemachten Ausführungen hervorgeht, einen zweifelhaften praktischen Nutzen, weil eben jedes angewandte Verfahren nur für ein ganz spezielles Vorkommen gilt und sich unter keinen Umständen unverändert auf andere Vorkommen übertragen läßt.

Es bleibt unter diesen Umständen nichts übrig, als eine Reihe typischer Verfahren darzustellen, wobei ich mir allerdings sehr wohl bewußt bin, daß auch diesem anscheinend einfachen Versuch recht erhebliche Schwierigkeiten gegenüberstehen und er vor allem, da hier eine Unterscheidung zu treffen ist, was als typisch zu betrachten ist und was nicht, ein erhebliches Maß von subjektiver Anschauung mit umschließt.

Wie aus dem Vorangegangenen klar geworden sein dürfte, ist die

Möglichkeit, Erze irgendwelcher Art auf irgendeine chemisch-maschinelle Weise zum Schwimmen zu bringen, so gut wie unbeschränkt, und das Ergebnis ist, daß nicht nur in chemischer, sondern auch in maschineller Hinsicht alle Grenzen fließen und die Ansichten der Praktiker teils aus Liebhaberei, teils aus sachlichen Gründen sich geradezu diametral gegenüberstehen. Es ist daher nicht leicht, auch nur einen Satz zu schreiben, der nicht in irgendeiner Weise angefochten werden könnte, sobald er in allgemeiner Form aufgestellt wird, oder dem einen oder anderen Praktiker doch zum mindesten ergänzungsbedürftig erscheint, von Konkurrenzstandpunkten noch ganz abgesehen.

Ein Hinweis auf diese im Interesse der Gesamtwirtschaft höchst bedauerliche Sachlage, die fraglos der Industrie durch Neben-, statt des dringend notwendigen Miteinanderarbeitens alljährlich Hunderttausende, wenn nicht Millionen kostet, scheint mir, wenn er auch vielleicht ungewöhnlich ist, angezeigt, um nicht in den Verdacht der Parteilichkeit zu geraten, wenn nachfolgend nur einige wenige Verfahren näher aufgeführt sind.

a) Die Praxis in chemischer Hinsicht.

Die vorhergehenden Ausführungen könnten den Anschein erweckt haben, als ob mit Rücksicht auf die prinzipiell große Verschiedenheit der Haupt- und Nebenvalenzbindung eine einigermaßen reinliche Scheidung der praktisch durchgeführten Flotationsprozesse von diesem Gesichtspunkt aus sich vornehmen ließe.

In Wirklichkeit aber ist dieses, weil beide Prozesse überlagerbar sind, und in Reagenzmischungen, wenn auch vielfach unbewußt, von diesem Standpunkt aus zur Erzielung möglichst guter Wirkung des Vorgehens praktisch auch überlagert werden, nicht der Fall. Um überhaupt zu einer Einteilung der chemisch verwendeten Prozesse zu gelangen, so angreifbar sie in theoretischer und praktischer Hinsicht auch sein mag, knüpft man daher am besten nicht an die Eigenschaften der Reagenzien, sondern die der zu flottierenden Erzmineralien an, wo dann einstweilen noch das Schwergewicht auf die Sulfide und, da diese zum mindesten in der Hauptsache unter Verwendung von Ölen flottiert werden, auf die solche Öle verwendenden Prozesse fällt.

Notwendig ist bei allen diesen Prozessen zweierlei: die Anwesenheit eines Sammlers, d. h. schwer oder gar nicht wasserlöslichen und in irgendeiner Weise an das Mineralpartikelchen sich anlagernden und ihm hydrophoben Charakter verleihenden Kohlenwasserstoffes oder Kohlenwasserstoffderivates, und eines Schaumbildners, d. h.

eines im Wasser und im Sammler löslichen, die Schaumbildung durch Herabsetzung der Oberflächenspannung des Wassers befördernden Stoffes. Beide können — und sind es bei den in der Regel aus Substanzmischungen bestehenden technisch gebrauchten Ölen in der Tat oft — in einem „Öl“ vereinigt sein.

Sulmann stellt die Situation sehr treffend dar, wenn er schreibt: „It follows that choice of oils for both purposes, and even in regard to certain of their more specific applications for particular minerals, is very varied. In some cases, where the more usual oils have been difficult to obtain, local shrubs have been distilled, whose oily products have answered so well as thereafter to be widely recommended as specifies. Suitable mixtures are many: vegetable with mineral oils, mineral-oils with cresol, wood-tar, &c.; patent and other literature on the subject is already voluminous. Thus considerable business in „flotation oils“ has developed, with a nomenclature sometimes fanciful. The oils recommended are doubtless useful and efficient, but ore-constitution and the nature of the mineral occurrence vary so greatly that none can claim to provide an infallible specific; an oil-mixture which answers admirably for a particular ore is by no means certain to yield identical results upon apparently similar ores elsewhere.“

Unter „more usual oils“ ist dabei die ganze Reihe der aliphatischen und aromatischen höheren Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate und Mischungen, einschließlich der Terpene und Terpenderivate zu verstehen, insbesondere Destillationsprodukte des Rohpetroleums, der Kohle und des Holzes (Teere) und „Abfallöle“ aller Art, ferner Phenole, Kresole und Kreosote, und Fettsäuren und ihre Derivate. Über ihre speziellen Eigenschaften hat Megraw[1]) eine Übersicht gegeben, ebenso Müller[2]), welcher letzteren als Anhaltspunkte der Beurteilung das folgende entnommen sei, da er besonders auf die schaumbildende Kraft der Öle Rücksicht nimmt.

a) Kienöl ist ziemlich löslich, und wenn das Wasser wieder gebraucht wird, sind nur sehr kleine Mengen hinzuzufügen notwendig. Es bildet einen spröden Schaum mit kleinen Blasen schon bei Verwendung sehr kleiner Mengen. Der Schaum bricht sehr schnell an der Luft zusammen. Die sammelnde Kraft ist schlecht, aber die Schaumbildung gut. Das Konzentrat ist oft unrein, selbst große

---

[1]) Engineering & Mining Journal 1917, Nr. 1.

[2]) Engineering & Mining Journal, 1. VII. 1916.

Stücke Gang werden oft an die Oberfläche gebracht. Zusatz von Alkali oder Säure verbessert zuweilen die Wirkung.

b) Kohlen-Teer wird in der Regel mit Kreosot oder Rohöl verdünnt angewandt. Seine Eigenschaften hängen weitgehend von seiner Vorgeschichte ab. Der Schaum ist grobblasig, als Schaumbildner ist er daher nicht sehr gut geeignet, wohl aber als Sammler und wird daher am besten mit Kienöl gemischt. Das Konzentrat ist oft nicht sehr rein, aber die Erschöpfung des Gutes ist sehr weitgehend. Nur sehr energische Mischung, am besten in der Mühle, läßt die gute Wirkung zum Vorschein kommen.

c) Kohlenteer-Kreosot wird meistens nur zur Verdünnung von Kohlenteeröl benutzt. Großblasiger, zäher Schaum, dessen Blasen gern zusammenfließen. Der Schaum hat vorzügliche Tragkraft, aber bei zu vielen Prozessen auch für Gang.

d) Holzkreosot. Trotz mancher Ähnlichkeit mit dem vorigen, doch verschiedene Wirkung. Während Kohlen-Kreosot bei Kupfererzen vorzuziehen ist, ist Holzkreosot besonders für Zinkerze zu empfehlen. Zäher feinblasiger Schaum mit vereinzelten groben Blasen, der sehr schwer abzudecken ist, wenn etwas viel Öl verwendet wurde.

e) Terpentin dauerhafter, elastischer Schaum, der ziemlich wahllos alles an die Oberfläche bringt, sehr große Schaummengen, die schwer zu töten sind. Unreine Konzentrate.

f) Kresol, (Hydroxyltoluol $CH_3 - C_6H_4 \cdot OH$) früher besonders für Kupfersulfide benutzt. Heute meist in Mischung mit Kohlenteer verwandt. Mittelblasiger, elastischer, gut zu behandelnder Schaum. Gleichmäßig gut als Sammler und Schaumbildner.

g) Feuerungsöl = Rohöl gibt einen dem Kreosot ähnlichen mittelblasigen Schaum, der sehr reines Konzentrat macht bei relativ geringer Ausbeute. Bei zu viel Öl wird der Schaum außerordentlich großblasig und ist sehr unrein und schwer zu töten. Säurezusatz meist von guter Wirkung.

h) Kiefernteeröl wird trotz sehr schlechten Fließens, das Mischen mit anderen Ölen unbedingt notwendig macht, für Flotation von Karbonaten empfohlen. Der Schaum hat außerordentliche Tragkraft, leider auch für Gang, ist meist schmutzig.

i) Ölsäure. Speziell für Zn. Großblasiger, zäher Schaum von großer Tragkraft, die bei stärkerer Ölmenge oft ganz außerordentlich ist.

Gute Resultate werden ferner vom Fischöl, das in Mischung mit Ölsäure auch Silikate hebt, und vor allem vom Eukalyptusöl berichtet, dem sich speziell bei der differentiellen Flotation von Blei-

Zinkerzen eine große Verwendungsmöglichkeit zu bieten scheint. Die Texasrohöle A—F sind für sich allein verwendet unbrauchbar, vorzüglich dagegen in Mischung mit Ölsäure und Kiefernöl, wie überhaupt Ölmischungen sehr weitgehend verwendet werden.

Um einige charakteristische Beispiele anzuführen, ergaben für geringwertige Silbererze Karbolsäure und Kreosot, nacheinander angewandt in Mengen von 2—300 ccm pro Tonne Trübe, vorzügliche Resultate. Für Kupfersulfide verwendet:

„Inspiration"	80%	Steinkohlenteer	15%	Kreosot	5 %	Kiefernöl
„Daly Judge"	40%	„	40%	„	20%	„
„Coeur d'Alènes"		—	33,3%	„	66,6%	„

„Anaconda Copper" flottierte erfolgreich mit „sludge acid kerosen", einem unter Verwendung von Schwefelsäure erhaltenen Destillationsprodukte des Petroleums, und „Silverpeak" gewinnt das Konzentrat mit einer Mischung von Eukalyptusöl und den sonst von dem Flotationstechniker wegen seiner in der Regel störenden Wirkung streng gemiedenen Schmierölen.

Arizona Copper verwendet für reine Sulfide in Mengen von 0,6—0,7 kg pro Tonne feste Substanz die folgenden Mischungen:

a) 70,4% Ofen-Öl der Standard Oil Co., 24,9% Teer und Terpentin 4,7% „fueloil",
b) 67,7% Ofen-Öl der Standard Oil Co., 25,7% Teer und Terpentin 6,8% „andere Öle".

Letztere ein typisches Beispiel der mehrfach berührten Geheimniskrämerei.

Die Liste der gebräuchlichen Ölmischungen ließe sich ins Endlose vermehren, denn „zur Flotation brauchbar ist schließlich jedes Öl" (im weitesten Sinne dieses Wortes wie es sich in der Technik eingebürgert hat. V.), „wenn es einen Schaumbildner enthält oder mit einem geeigneten Schaumbildner gemischt wird" und, muß hinzugefügt werden, in der Art und Größe seiner Ladung geeignet vorbereitet wird.

Als geeignete Schaumbildner bei Ölprozessen kommen, soweit sie nicht in den Ölen enthalten sind oder die Substanz selbst gleichzeitig sammelnd und schaumbildend wirkt, wässerige Auszüge aus technischen Ölen, Harzen usw. in Frage und werden vielseitig verwendet. Ferner haben sich besonders, wie nach der oben mitgeteilten Kurve ihrer Wirksamkeit als Erniedriger der Oberflächenspannung

nicht überraschen kann, Amylalkohole, Phenole und Kresole bewährt, sowie speziell für Bleiglanz in geringen Konzentrationen, da jedes mehr eine Schutzkolloidwirkung auslöst, Seifen. Auch eine Reihe organischer Säuren sind mit Erfolg verwendet.

Bei allen Schaumbildnern ist sorgfältig auf den Zeitpunkt des Zusatzes zu achten, da ein bereits entstehender Schaum durch verspäteten Zusatz eines Reagenz, das die Oberflächenspannung stärker als das erst angewandte herabsetzt, zerstört wird. In gleicher Richtung wirkt das „Überölen“, die Verwendung von verhältnismäßig zu vielem Öl beim Schwimmprozeß. Auf die gefährliche Rolle gewisser hydrophiler Kolloide, Saponin, Eiweiß, humose Substanzen usw. beim Ölschwimmverfahren ist bereits oben genügend hingewiesen.

Die ausschlaggebende Wichtigkeit der richtigen Aufladung der Teilchen der flüssigen und festen Phasen ist ebenfalls genügend behandelt, so daß hier darauf verwiesen werden kann, da in der Praxis Neues sich nicht dazu ergeben hat. Die Wichtigkeit des Zeitpunktes der Aufladung, ob in der Trübe selbst oder schon bei der Mahlung beziehungsweise durch Zusatz zum Flotationsöle, sei dabei nochmals nachdrücklich betont, da sich dabei praktisch unter Umständen ausschlaggebende Ersparnisse an Reagenz unter Verbesserung des Erfolges erzielen lassen.

Ein Gleiches gilt für den Zusatz von etwaigen Schutzkolloiden für den Gang, was ebenfalls bereits eingehend behandelt ist und kein weiteres Eingehen erfordert. Liegen Trüben vor, welche viel kolloidalen Gang enthalten, so hat sich die Vermehrung der Ölmenge in vielen Fällen gut bewährt, ferner der Zusatz von Weinsteinsäure.

Bei allen Reagenzien, mögen sie so einfach sein wie sie wollen, vor allem aber bei allen Ölen ist im Betriebe sorgfältig auf gleiche Provenienz und gleiche Beschaffenheit zu achten, da die geringsten Abweichungen zu schweren Störungen des Prozesses führen können. Hinzugefügt sei noch, daß alle bei Sulfiden bewährten Ölverfahren sich mehr oder weniger modifiziert auch für Graphit eignen.

Den Ölverfahren am nächsten stehen diejenigen Prozesse, welche als Sammler und Schaumbildner Lösungen von Harzen, Kolophonium usw. in Alkoholen, Benzol u. dgl. verwenden. Speziell für Molybdänglanz geeignet sind Lösungen von Kolophonium in rohem Amylalkohol mit oder ohne Zusatz von Elektrolyten und Schutzkolloiden je nach dem Vorkommen.

Als typische Restfeld-Prozesse speziell für Kupfersulfide

sind die Verfahren anzusprechen, welche Anilin und Naphthalin-Derivate zur Flotation verwenden, unter welchen sich besonders das rohe α-Naphtylamin unter der Bezeichnung „x — cake" = x — Kuchen großer Anwendung zu erfreuen hat (s. o.).

Das seinerzeit von Boyce-Thompson im Mellon Institute of industrail research in Pittsburg aufgefundene Verfahren hat namentlich, seit man den x-Kuchen nicht mehr rein, sondern in Mischung mit Xylidin verwendet, weite Verbreitung gefunden und ergibt innerhalb der oben eingehend erläuterten Grenzen vorzügliche Resultate. Die Verwendung von x-Kuchen allein, der sich relativ schwierig löst, setzt besondere Apparate zur Lösung voraus, die bei gleichzeitiger Verwendung von Xylidin in Wegfall kommen. Voraussetzung bei der Verwendung diese Reagenzien sind etwas höhere, je nach dem Vorkommen schwankende Temperaturen und streng eingehaltene neutrale oder leicht alkalische Reaktion der Trübe. Besondere Vorteile entstehen dadurch, daß der Reagenzienverbrauch bei Rückkehr des Wassers in den Kreislauf ein außerordentlich geringer ist, weniger als 200 g pro Tonne Roherz, und daß vor allem auch der Schaum sich sehr leicht zerstören läßt.

In den Betrieben der Magma Copper Co., der Consolidated Copper Mines, der Arizona Copper Co. und einer Reihe weiterer großer amerikanischer Konzerne hat der x-Kuchen-Prozeß mit oder ohne Verwendung von Xylidin die Ölprozesse nach allen vorliegenden Nachrichten fast ganz verdrängt. Sehr interessante vergleichende Resultate liegen aus den Betrieben der Consolidated Copper Mines in Kimberley, Nev., vor, die nachstehend mitgeteilt seien:

Zur Verwendung gelangte ein Kupferglanz mit etwas Kupferkies und oxydischem Erz.

	beim Ölprozeß	beim x-Kuchen Xylidinprozeß
Das Aufgabegut enthielt	1,19% Cu	1,34% Cu
	0,02 Unzen p. t. Au	0,02 Unzen p. t. Au
	0,06 „ „ Ag	0,07 „ „ Ag
das Konzentrat enthielt	13,62% Cu	18,33% Cu
	0,14 Unzen p. t. Au	0,21 Unzen p. t. Au
	0,33 „ „ Ag	0,44 „ „ Ag
die Abgänge enthielten	0,28% Cu	0,21% Cu
	0,01 Unzen p. t. Au	0,01 Unzen p. t. Au
	0,04 „ „ Ag	0,04 „ „ Ag

das Ausbringen betrug	beim Ölprozeß	beim x-Kuchen Xilidinprozeß
	78,22% Cu	82,31% Cu
	52,95% Au	69,30% Au
	38,11% Ag	40,34% Ag

Inwieweit andere Restfeldprozesse ohne Verwendung von Ölen zu positiven Erfolgen geführt haben, entzieht sich zurzeit noch der Beurteilung.

Eine besondere Stellung nehmen die Prozesse ein, bei welchen als Flotationsmittel für Sulfide aller Art einzig Lösungen von Natriumkarbonat oder überhaupt Alkalikarbonat in Konzentrationen von 1—10% verwendet werden, Prozesse, die sich aus der Verwendung alkalischer Lösungen bei der normalen Ölflotation herausentwickelt haben. Das wichtigste, weil umfassendst formulierte Patent dieser Art ist Eigentum der Mineral Separation Ltd., ausgelegt in Deutschland am 1. IV. 1915[1]). Zuverlässige Daten über praktische Ergebnisse dieser Verfahren sind noch nicht zu erhalten. Laut Angaben in der Patentschrift soll sich das Verfahren nicht nur für normale Blei-Zinkerze, sondern vor allem auch für oxydierte Kupfererze gut bewähren.

Die Aufbereitung oxydischer Erze mit ihren der Gangart nahestehenden adsorptiven Eigenschaften hat von Anfang an das Kreuz der Schwimmaufbereitung und das heiß umworbene Ziel des technischen Strebens gebildet. Nach welchen Gesichtspunkten eine solche unter Ausnutzung der Restfelder möglich ist, ist im theoretischen Teil erörtert worden. Eingehendere Untersuchung und technische Erprobung hat von allen besonders zur koordinativen Bindung fähigen Gruppen erst die NH_2-Gruppe gefunden, für welche mit der charakteristischen Bemerkung „eine Erklärung dieser Erscheinungen kann zur Zeit noch nicht gegeben werden" für Salze des Anilins und seiner Homologen ein Patent von E. Langguth (D. R.-P. 272919) aus dem Jahre 1913 vorliegt. Für oxydische Eisen- und Manganerze sind in letzter Zeit Patente angemeldet und speziell für oxydierte Sulfide ist ein sehr interessanter anscheinend wesensgleicher Weg von mexikanischen Technikern beschritten, die für dieselben als Flotationsmittel das aus Agavensaft gewonnene mexikanische Nationalgetränk Pulque vorschlagen.

Ob eine direkte Flottierung nichtsulfidischer Erze in betriebsmäßigem Maßstabe schon irgendwo stattgefunden hat und wie die

---

[1]) Aktenzeichen M. 55511, Kl. 1a.

praktischen Ergebnisse gewesen sind, läßt sich leider nicht feststellen, da hierüber von allen Seiten ein bei der großen Wichtigkeit der Frage allerdings verständliches Stillschweigen beobachtet wird, und es sich durchweg um neuere Untersuchungen handelt.

In größerem Maßstabe hat eine praktische Flotation nichtsulfidischer Erze, soweit bekannt, nur nach vorhergehender Sulfierung stattgefunden, und zwar speziell bei Blei- und Kupfererzen unter Bevorzugung der ersteren, auf welchen der „Sulfidfilm" besonders fest haftet. Diese Sulfierung geschieht durch Behandlung des trockenen Erzes oder der Trübe vor dem Zusatz der Flotationsreagenzien mit Schwefelwasserstoff und seinen Salzen, kolloidalem Schwefel, Alkalisulfiden usw.

Für oxydische Kupfererze hat sich am besten Behandlung mit Schwefelwasserstoff bewährt. Trocken angewandt sulfiert er das Erz durch und durch, was einen sehr großen Verbrauch an H_2S bedingt. Nasse Behandlung ist daher vorzuziehen, wo 0,25 kg Schwefelinhalt pro Tonne Erz genügen. Weniger gut für Kupfer ist schon Natriumsulfid, ganz ungeeignet kolloidaler Schwefel. Bleikarbonat läßt sich erfolgreich nur dann sulfieren, wenn nicht zu viel Al im Erz enthalten ist. Auch hier bewährt sich H_2S in nasser Anwendung bis zur vollkommenen Schwärzung am besten, namentlich bei leicht saurer Reaktion der Trübe.

Einen sehr guten Film erzeugen auch NaHS und Na_2S, einen schlechteren die Polysulfide. Die Sulfierung wird praktisch bei einem Flüssig-Fest-Verhältnis von 1 : 1 vorgenommen, wo 5—10 kg des angewandten Salzes pro Tonne Roherz genügen. Kalziumpolysulfide, SO_2 und kolloidaler Schwefel haben sich nicht bewährt.

Äußerst umfangreich, aber auch sehr geheim gehalten, sind die Versuche, nicht-sulfidische Erze aller Art mit sulfierten Ölen zu flottieren. Über praktische Erfolge dieses Vorgehens liegen zuverlässige Daten noch nicht vor.

Als ganz besonders schwierig faßbar haben sich bisher für alle Verfahren Zinnstein und oxydische Zinkmineralien erwiesen. Bei der vielfach in der englischen Literatur auftauchenden Behauptung, daß Zinnstein sich leicht sulfieren ließe, ist der Wunsch der Vater des Gedankens.

Bei allen Sulfierungsprozessen tritt die eigenartige Erscheinung ein, daß etwa neben den oxydischen und karbonatischen Erzmineralien vorhandene Sulfide durch die Sulfierung ihre Schwimmfähigkeit weitgehend einbüßen. Durch geeignete Elektrolytbehandlung, die sich

nach dem Vorkommen richtet, ist diesem Übelstande entgegenzuwirken.

Die modernste Entwicklung der Flotationstechnik geht dahin, gemischte sulfidische Erze unter Trennung der sulfidischen Komponenten, also unter differentieller Flotation aufzubereiten. Der Natur der Sache nach läßt sich dieses Ziel auf dreifache Weise erreichen. Der nächstliegende Weg, dem heute allerdings nur mehr historisches Interesse zukommt, besteht darin, durch irgendeinen Prozeß, dem man das Erz unterwirft, die Flottierbarkeit einer Komponenten dauernd zu vernichten. Zu nennen ist in dieser Hinsicht der Horwood-Prozeß, der zwar ursprünglich jede chemische Änderung einer Mineraloberfläche umfaßte, durch welche die Flottierbarkeit des betreffenden Minerals im Verhältnis zu den Begleitmineralien herabgesetzt oder zerstört wurde, praktisch sich jedoch auf die leichte Oxydierbarkeit und damit Ausschaltbarkeit des Bleiglanzes durch vorsichtiges Rösten gegenüber den Zinksulfiden beschränkte.

Mehr oder weniger vorübergehende Oberflächenänderuugen zum selben Zwecke streben die modernen naß-chemischen Prozesse an, die in großem Umfange in Anwendung sind. Sie beruhen teils auf Schaffung oxydierter Häutchen, wie z. B. bei Schwefelkies durch Zusatz von Bichromaten, teils auf der nach Obigem naheliegenden Änderung der Ladungsart und Stärke, die dementsprechend vorübergehend ein bestimmtes Erzmineral ausschalten oder auch im Gegensatz dazu besonders leicht flottierbar machen kann, wie z. B. Zinksulfide sich bei Anwesenheit von Spuren von Kupfersalzen besonders leicht flottieren lassen. Sonstige zu differentiellen Zwecken verwendete Reagenzien sind Chlor, Kalziumpermanganat, Wasserstoffsuperoxyd usw.

Eines ganz besonderen Interesses für gemischte Zinkbleisulfide hat sich der Bradfordprozeß (D. R.-P. 321159) zu erfreuen, welcher mit H_2SO_4 angesäuerte Kochsalzlösung von ca. 10% NaCl verwendet, und zwar teils mit, teils ohne organische Schaumbildner, durch welche das Schwimmen der Bleisulfide verhindert, das der Zinksulfide und evtl. Pyrite dagegen gefördert wird, wonach die Abgänge, welche das Blei enthalten, ausgewaschen und nach einem geeigneten Verfahren zur Gewinnung des Bleisulfides erneut flottiert werden.

Das Verfahren ist besonders wirksam, wenn es nicht auf das Roherz, sondern auf ein gemischtes Blei-Zink-Flotationskonzentrat angewendet wird.

Eine, den Gepflogenheiten der Mineral Separation Ltd. stets

nach Möglichkeit das ganze fragliche Gebiet durch ihre Anmeldungen zu decken, auch wenn praktische Resultate noch nicht erzielt sind, entsprechende Erweiterung des Bradfordverfahrens stellt ein gleichalteriges Patent der genannten Gesellschaft dar, in welchem der Zusatz von neutralen Salzlösungen der Alkalien und alkalischen Erden (Nitraten, Chloriden, Sulfaten), Eisensulfat und Zinksulfat allein oder in Mischungen mit oder ohne Zugabe von Kalziumhydrat unter Verwendung eines Schaumbildners, speziell Eukalyptusöl oder Ölsäure, empfohlen wird. Im Unterschiede zum Bradfordprozeß werden dabei zuerst die Bleimineralien gewonnen. Das Vorgehen ist im übrigen das gleiche, wie bei diesem letztgenannten Prozeß. Das Verfahren soll sich bei kalkhaltigem Schlamm von Broken Hill sehr gut bewährt haben.

Besonderes Interesse scheint ferner noch der Palmer-Prozeß[1]) zu verdienen, in welchem freier Schwefel als Zusatzmittel verwandt wird, „auch verwitterten Erzen die differentiellen Flotationseigenschaften wiederzugeben, die sie in frischem Zustande besitzen", und andererseits im allgemeinen die Unterschiede der Flottierbarkeit zu verstärken. Wegen der Einzelheiten sei auf die zitierte Schrift verwiesen.

Die letzte Möglichkeit der differentiellen Schwimmaufbereitung komplexer Erze liegt darin, daß man die spezifischen naturgegebenen Verschiedenheiten der Erze in der Weise ausnutzt, daß man durch differentielle Mahlung, wo eine solche anwendbar ist, und Variierung der im ganzen gleichartigen Reagenzmenge eine Trennung der einzelnen Komponenten anstrebt. Besonders von der Mineral Separation Ltd. ist dieser Weg mit Erfolg beschritten worden. Wegen Einzelheiten muß jedoch auf die Literatur verwiesen werden.

b) Die Praxis in maschineller Hinsicht.

Bietet schon die chemische Praxis der Schwimmaufbereitung ein unübersehbar buntes Bild, so gilt dieses von der maschinellen Praxis erst recht. Ist doch nichts verlockender, als zu jedem chemischen Verfahren auch gleichzeitig eine Spezialmaschine oder einen Spezialapparat zu konstruieren, der sich von Vorläufern ja nur um einige Kleinigkeiten zu unterscheiden braucht, um patentfähig zu sein, eine Möglichkeit, von welcher seitens der Erfinder der ausgiebigste Gebrauch gemacht worden ist, um so mehr als für die verschiedenen Phasen des Flotationsprozesses: die Zufuhr der Luft oder allgemeiner die

---

[1]) Patent Specification Nr. 132, 260 London. 30. VI. 1919.

Erzeugung von Gasbläschen in der Trübe, die Schaumbildung und Abfuhr usw. die verschiedensten maschinellen Lösungen möglich sind. Immerhin lassen sich in maschineller Hinsicht eine Reihe prinzipiell unterschiedener Verfahrensgruppen aussondern, von welchen je ein Vertreter eine kurze Besprechung finden soll. Diese Gruppen unterscheiden sich durch die Art der Schaumerzeugung für welche die folgenden Wege gangbar sind:

1. Schaumerzeugung durch maschinelle Rührung.
2. „ „ Anwendung eines Vakuums.
3. „ „ diffuse Einleitung von Preßluft oder allgemeiner Gas unter Druck.
4. „ „ Verwendung von Flüssigkeitsstrahlen.
5. „ „ Versprühung oder Verstäubung der Trübe.

Im Anschluß werden noch einige spezielle Prozesse zu erwähnen sein, die sich keiner dieser Gruppen ganz unterordnen, sondern eine vermittelnde Stellung zwischen den Hauptgruppen einnehmen, und schließlich wird ein Blick auf die Frage der Konzentratbehandlung, insbesondere die Schaumzerstörung zu werfen sein.

1. Flotationsverfahren mit maschineller Rührung zur Schaumerzeugung.

Alle wichtigeren, praktisch erprobten, mit maschineller Rührung arbeitenden Flotationsmaschinen haben gemeinsam, daß einer Abteilung, in welcher sich das Rührwerk bewegt, eine weitere zur Beruhigung der durcheinandergewirbelten Trübemassen und eigentlichen Schaumerzeugung vorgeschaltet ist, aus welcher durch Überlauf die Gewinnung des Schaumes erfolgt. Im übrigen ist, von der Gleichheit des Prinzips abgesehen, die Lösung des Problems der wirkungsvollsten Schaumerzeugung in der verschiedensten Weise versucht. Nicht nur die Zahl der Rührkammern und Schaumkammern ist weitgehend variiert, auch die Tourenzahlen der Maschinen variieren von wenigen Hundert bis zu einigen Tausend pro Minute, was in dem für die verschiedenen Vorkommen und die verschiedenen Reagenzien sehr verschieden hohen Optimum der Tourenzahl des Rührwerkes seinen sachlichen Grund hat. Die das teils als Flügelrad, teils als Schlagleistentrommel ausgebildete Rührwerk tragende Welle ist bald horizontal, bald vertikal angeordnet, die Zuführung der Reagenzien sowie etwa gleichzeitig verwendeter Preßluft ist in der verschiedensten Weise variiert,

schließlich das Nebeneinander mehrerer Einheiten in der mannigfaltigsten Weise gestaltet.

Vergleichende Versuche zwischen den einzelnen Maschinentypen würden namentlich mit Hinblick auf die Betriebskosten außerordentlich interessant sein. Sie sind in größerem Maßstabe aber kaum irgendwo angestellt und auch über Einzelvergleiche, wie sie verschiedentlich von interessierten Werken vorgenommen sind, liegt aus naheliegenden Gründen ein zuverlässiges Zahlenmaterial nicht vor.

Als die verbreitetste Maschine dieser Art ist der Standard-Typ der Mineral Separation Ltd. zu betrachten, der durch Variation der in folgender Abbildung 13 wiedergegebenen Anordnung ent-

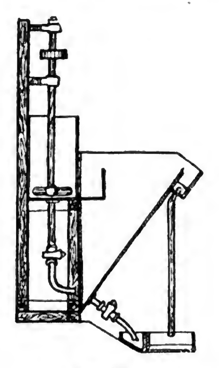


Abb. 13.
Apparatur der Min. Sep. Ltd.

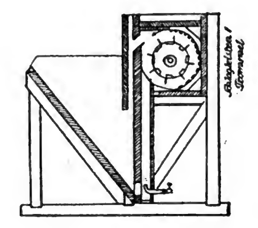


Abb. 14.
Querschnitt einer Zeigler-Maschine.

standen ist. Gleichfalls mit senkrechter Welle arbeiten die Jones-Belmont-Maschine, die Janney-Maschine, die Ruth-Maschine und eine Reihe anderer, ohne daß eine Entscheidung über Vor- und Nachteile der einzelnen Systeme möglich wäre. Denn wenn auch über alle Maschinen Betriebsdaten vorliegen, so lassen diese sich doch, da an verschiedenen Orten mit verschiedenen Erzvorkommen gewonnen, keineswegs vergleichen. Eine ernste Konkurrenz ist in neuerer Zeit diesen Typen durch die Flotationsmaschinen mit liegender Rührwerkwelle und Schlagleistentrommel erwachsen, von welchen besonders die Krant-Maschine und die Zeigler-Maschine genannt seien, welche letztere Abbildung 14 in schematischem Querschnitt zeigt.

2. Vakuumverfahren.

Als Typ der wegen der leichten Erfaßbarkeit des ganzen Anwendungsgebietes in ein Patent nicht sehr zahlreichen Vakuummaschinen, kann die Elmore-Vakuum-Maschine dienen, die sich in vielfacher erfolgreicher Anwendung befindet. Ihre Konstruktion und Wirkungsweise geht ohne weiteres aus Abbildung 15 hervor[1]).

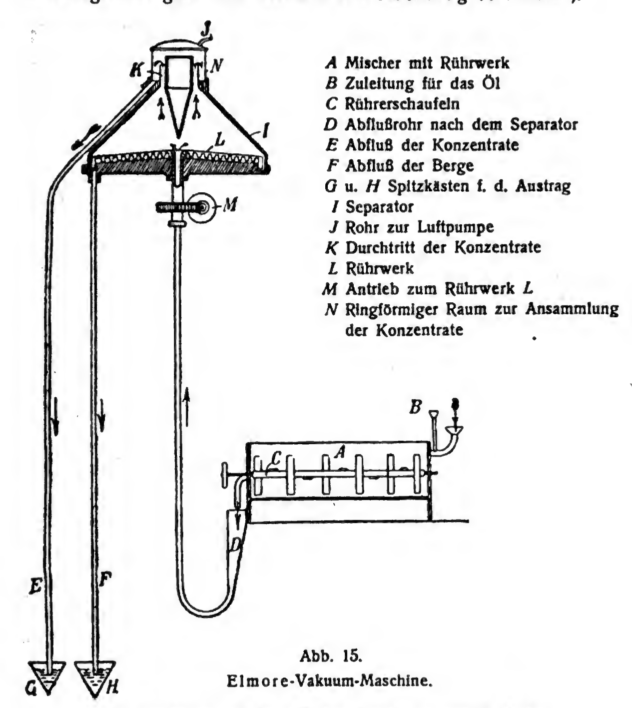


Abb. 15.
Elmore-Vakuum-Maschine.

3. Verfahren mit der diffusen Einleitung von Preßgas.

Gegenüber den bisher besprochenen maschinellen Verfahren zeichnen sich diejenigen, die mit diffuser Einleitung von Preßluft

[1]) S. a. H. Schennen u. F. Jüngst, Lehrbuch der Erz- und Steinkohlenaufbereitung (Stuttgart, 1913).

oder Preßgas durch poröse Böden aus Stoffen oder sonstigem gasdurchlässigen Material arbeiten, durch ihre außerordentliche Einfachheit aus, die auch die Mitteilung einer Abbildung überflüssig macht. Der erste Apparat dieser Art war die heute noch weitgehend verbesserte Callowzelle. Eine erhöhte Bedeutung werden diese Apparate vielleicht für Gasprozesse gewinnen, bei welchen statt Luft Gase, wie Azetylen, oder Dämpfe als Flotationsreagenzien verwendet werden. Nennenswerte praktische Erfahrungen in letzterer Hinsicht liegen zurzeit in der Literatur noch nicht vor.

4. Verfahren der Schaumerzeugung durch Flüssigkeitsstrahlen.

Die Beobachtung der Tatsache, daß Flüssigkeitsstrahlen bei ihrem Wege durch Luft diese in hohem Grade ansaugen und beim Aufschlag auf Flüssigkeitsoberflächen oder feste Hindernisse zu einer energischen Schaumbildung führen, hat zur Ausbildung einer Reihe auf diesem Prinzip basierender Flotationsvorrichtungen geführt, von welchen zwei Typen Erwähnung finden müssen.

In Australien ist durch Palmer, den Generaldirektor der Junction-North-Grube die Kaskaden-Flotationsmaschine konstruiert, die den freien Fall eines Trübestrahles auf eine innerhalb einer Schaumkammer in seinen Weg gestellte Platte als Kraftquelle zur Schaumerzeugung mit anscheinend gutem Erfolge benutzt, unterstützt durch eigenartige Konstruktion des Trübeweges, die zur erhöhten Wirbelbildung und damit Luftanlagerung führt.

Eine zweite Lösung stammt von Appelquist-Tyden, die unter Druck einen Strahl der mit den Flotationsreagenzien versetzten Trübe gegen eine verschieden gestaltete, in einen Spitzkasten montierte Platte schleudern. Wie bereits erwähnt, ist das Patent, das sich in Schweden in mehrfacher erfolgreicher Anwendung befindet, für Deutschland durch F. Krupp A.-G., Grusonwerk, Magdeburg-Buckau, erworben. Die Grundidee ist vielfacher Verbesserung fähig und verdient jede Beachtung.

5. Verfahren zur Schaumerzeugung durch Versprühung oder Verstäubung der Trübe.

Basierend auf dem Grundsatz, daß alle flüssigen und gasförmigen Phasen beim Flotationsprozeß um so energischer zur Wirkung kommen müssen, je größer ihr Dispersitätsgrad ist, stellen die Verfahren der Schaumerzeugung durch Versprühung oder Verstäubung der Trübe zurzeit anscheinend den Höhepunkt der maschinellen Technik dar

und zwar nicht allein in theoretischer, sondern auch in praktischer Hinsicht insofern, als sich die ganze Apparatur durch sehr große Einfachheit auszeichnet und der Kraftbedarf in Form von Preßluft oder Preßgas, welches unter Umständen gleichzeitig in Dampfform die benötigten Flotationsreagenzien enthält, ein minimaler ist.

Zerstäubungsdüsen, bei welchen entweder die Luft bzw. das sonstige Gas oder die Trübe das unter Druck stehende Agens ist und der Niederschlag der versprühten oder zerstäubten Masse an einer entgegenstehenden Platte oder in einem Konzentrationsraum geschieht, von welchem aus erst ein Austritt in die Hauptmenge der Flüssigkeit erfolgt, die in der Regel in mehr oder weniger hoher Säule darüber steht, sind in den einzelnen Staaten in sehr verschiedenen Formen zum Patent angemeldet und praktisch in Gebrauch. Die nach allem vorliegenden Material wirksamste Anordnung, über deren Einzelheiten zurzeit noch Näheres nicht zu erfahren ist, stellt diejenige des von Dr. Franz verbesserten Gröndal-Apparates dar, welcher von Beer, Sondheimer & Co., Frankfurt a. M., vertreten wird. Abbildung 16 gibt eine schematische Vorstellung der sehr einfachen Apparatur, zu welcher eine Beschreibung sich erübrigt. Über die Betriebsdaten der modernen Gröndal-Apparate sei dem in entgegenkommender Weise seitens der Firma zur Verfügung gestellten Material das Folgende entnommen. Der Wasserverbrauch schwankt je nach dem Erz zwischen 2—6000 l Wasser, der Ölverbrauch zwischen 100—300 g Öl pro Tonne Roherz, welches letzteres für jedes Vorkommen gesondert festzustellen ist. Der Luftverbrauch eines Standard-Apparates mit einer Leistung von 100 Tonnen Roherz pro Tag bei einer Pressung von 1,5—2 m Wassersäule und acht Kammern im Apparat beträgt ca. 6 cbm pro Minute, woraus sich ein Gesamtkraftbedarf von 5—6 PS für den Apparat ergibt.

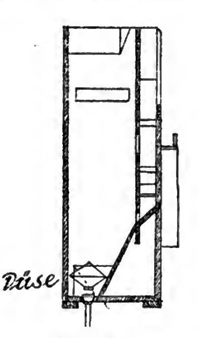


Abb. 16.

Das durchschnittliche Ausbringen beträgt bei sachgemäßer Leitung des Prozesses 85—95% des Metallgehaltes des Haufwerkes. Die Anreicherung schwankt je nach dem verarbeiteten Vorkommen, ist aber in der Regel bemerkenswert hoch. So wurden selbst aus armen Kupferkiesen im Betriebe Konzentrate mit 30% Cu erzielt, und zwar

ohne Nachreinigung, die sich infolge der hohen Schaumsäule des Apparates erübrigt. Besonders bemerkenswert ist das sehr befriedigende Resultat, das das Gröndalverfahren bei versuchsweiser Anwendung auf die Rammelsberger Bleierze, das größte Problem des deutschen Erzbergbaues, ergab, wie die folgende Aufstellung lehrt:

Metall	% Zn	% Pb	% $BaSO_4$	gr Ag
Roherz	ca. 21	ca. 11	ca. 34	ca. 140 gr/t.
Konzentrat	33—37	19—22	< 5	320—350 „
Ausbringen	85—90 %	87—93 %		90 %

Sollten diese Ergebnisse sich im Betriebe bestätigen, so wäre ein großer Schritt zur Lösung des Rammelsberg-Problems getan. Flotationsanlagen nach dem Gröndalverfahren stehen zurzeit sechs in

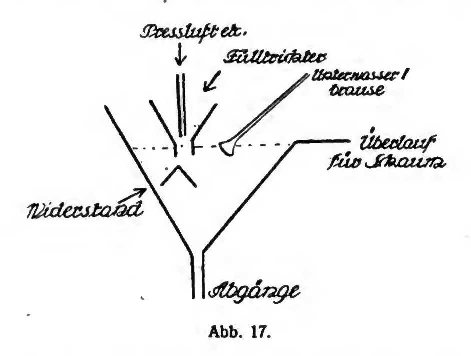


Abb. 17.

Schweden, fünf in Norwegen, vier in Deutschland und eine Reihe weiterer sind im Bau.

Die Entwickelung der Verstäubungs- und Versprühverfahren mit ihren vielen Vorzügen hat auch die Mineral Separation Ltd. veranlaßt, mit einer Neukonstruktion dieser Art an die Öffentlichkeit zu treten. Das Prinzip dieser Konstruktion, deren wesentliches Merkmal neben der Art des Verstäubung die Unterwasserbrause zur Reinigung des Konzentrates ist, geht aus Abbildung 17 hervor.

6. Besondere Prozesse.

Bei der schon mehrfach berührten sehr verwirrten Patentlage auf dem Gebiete der Schwimmaufbereitung hat es naturgemäß nicht an Versuchen gefehlt, die Bildung eines Schaumes zu umgehen und doch die Vorteile des Prinzips zu sichern. Von allen diesen Verfahren bietet nur eines praktisches Interesse, da es eine in der Tat neue Lösung der Frage bedeutet, deren letzte Möglichkeiten, trotzdem es dem Verfahren noch nicht gelungen ist, große Ausbreitung zu gewinnen, noch keineswegs erschöpft sind. Es ist das sog. Murex-Verfahren. Es besteht darin, daß zur Komplexbildung eine „magnetische Farbe", d. h. eine Suspension von Magnetit in Öl usw. verwendet wird, die innig mit dem Aufgabegut gemengt wird. Die Anlagerung der Sulfide usw. an die Öltröpfchen erfolgt in der gewöhnlichen Weise. Die Mischung mit Magnetit aber läßt die Gewinnung der Komplexe durch einen Magnetscheider zu. Die praktischen Ergebnisse des Verfahrens haben allerdings erst teilweise befriedigt.

Seine besonderen Möglichkeiten liegen jedoch darin, daß es, wenn ich mich so ausdrücken darf, weniger gewaltsam ist, als die Schaumschwimmverfahren, bei welchen die haltenden Kräfte der Komplexkomponenten durch die stets recht erhebliche Bewegung des Wassers, namentlich bei mechanischer Rührung sehr stark beansprucht werden. Diese Beanspruchung fällt beim Murexprozeß fort, was zur Folge hat, daß sich durch ihn eine sehr feine Differenzierung der einzelnen Erze erzielen läßt, welche ihre natürlichen Verschiedenheiten bezüglich der Komplexbildung weitgehend benutzt, oder doch bei weiterer Ausbildung des Verfahrens benutzen könnte. Man darf auf seine weitere Entwicklung gespannt sein.

7. Behandlung der Konzentrate.

Die mannigfachen, oben berührten Versuche, von Ölprozessen zu ölfreien Prozessen überzugehen, hatten nicht sowohl in der größeren Reinheit der Konzentrate und sonstigen Vorzügen der einschlägigen Prozesse ihren Grund, als auch zum großen Teil in dem Übelstande, der allen Ölprozessen mehr oder weniger ausgeprägt anhaftet: der stets relativ schweren Zerstörbarkeit des Flotationsschaumes, der eine oft recht erhebliche Zähigkeit besitzt. Bei ölfreien Prozessen tritt vielfach diese unangenehme Nebenerscheinung nicht so sehr hervor, ohne jedoch der allgemeinen Wichtigkeit einer rationellen Schaumzerstörung Abbruch zu tun, die daher eine praktisch sehr wichtige Frage bei allen Verfahren bildet. Sie ist in dreifacher Weise bisher

zu lösen versucht worden. Der einfachste, aber auch wegen der Schwierigkeit der Entwässerung der feinen Konzentrate und der damit verbundenen Kosten am wenigsten praktische Weg besteht in der Verwendung von Wasserstrahlen und Brausen usw. Die benötigten Wassermengen sind sehr große, ferner braucht derartig behandeltes Flotationskonzentrat sehr lange Zeit zum Absetzen, bzw. es sind durch die zu verwendenden Filterpressen sehr große Flüssigkeitsmengen zu bewältigen.

Ein weiterer Weg hat sich aus der Beobachtung der schaumtötenden Wirkung größerer Ölmengen ergeben und besteht dementsprechend in der Zuführung von Ölen zum Flotationsschaum. Ganz abgesehen davon, daß damit eine sehr erhebliche Verteuerung des ganzen Prozesses eintritt, werden aber auch die Konzentrate oft für die weitere Verarbeitung verschlechtert.

Die eleganteste Lösung der Frage baut auf einer alten Beobachtung im physikalischen Laboratorium auf, daß elektrische Ladungen das Gleichgewicht von Flüssigkeitsmembranen stören und Blasen zum Platzen bringen. Solche elektrischen Ladungen lassen sich den Schaum entweder dadurch zuführen, daß man ihn über elektrisch geladene Platten, Siebe usw. leitet oder aber wieder Ionen, d. h. geeignete Elektrolyte dem Schaum in geringen Mengen zusetzt.

Auf beide letzteren Verfahrensarten ist Patent seitens der Firma Beer, Sondheimer & Co. angemeldet. Der gleichen Firma gehört ein Patent auf einen Schüttelkipper, der in einem mechanischen Prozeß das Niederschlagen und Zerstören des Schaumes und die Bildung eines schaufelbaren und damit transportablen Konzentrats ermöglicht.

Ein bisher technisch noch nicht durchaus zufriedenstellend überwundener Übelstand aller Flotationskonzentrate ist ihre große Feinheit, die sie zur Verhüttung sehr wenig geeignet macht. Man hat versucht, durch Brikettierung, Sinterung und andere Prozesse diesen Nachteilen abzuhelfen, ohne jedoch bisher nach allen vorliegenden Angaben zu wirklich befriedigenden Resultaten gelangt zu sein.

Schluß.

Zum Schlusse sei noch ein kurzer Blick auf die Stellung der Flotationsverfahren innerhalb der allgemeinen Aufbereitung in wirtschaftlicher und technischer Hinsicht geworfen.

Es ist vielfach der Ansicht Ausdruck gegeben, daß die Flotationsverfahren berufen seien, die nasse Aufbereitung mehr und mehr zu verdrängen und schließlich zu ersetzen, und teilweise hat sich diese Anschauung schon zu Befürchtungen in dieser Richtung verdichtet. Ein Blick auf die ungemeine Ausbreitung der Schwimmverfahren, nach welchen zurzeit bereits mehr als 70 Millionen Tonnen Erz pro Jahr verarbeitet werden, scheint zunächst dieser Ansicht Recht zu geben. Aber es scheint doch nur so.

Bei den riesigen Verarbeitungszahlen ist stets zu berücksichtigen, daß die große Mehrzahl des nach Schwimmverfahren aufbereiteten Materials bereits die nasse Aufbereitung passiert hat, nur noch das naßmechanisch nicht mehr verarbeitbare Überbleibsel des ganzen Aufbereitungsprozesses darstellt, welcher Umstand freilich in den Statistiken nicht erscheint.

Diese Berücksichtigung aber reduziert die Bedeutung der Schwimmaufbereitung auf das ihr zukommende Maß. Die Schwimmaufbereitung ist, schon allein aus dem Grunde, daß sie eine sehr feine Mahlung der Roherze auf nicht unter 60 Maschen pro Zoll voraussetzt, die sehr erhebliche Kosten erfordert, in der Mehrzahl der Fälle als ein Ergänzungsprozeß der nassen Aufbereitung zu betrachten, der an deren Abgängen ansetzt oder aber in solchen Fällen zur Anwendung kommen muß, wo wie z. B. bei sehr fein verwachsenen oder sehr armen Erzen die nasse Aufbereitung versagt.

Naßaufbereitung und Schwimmaufbereitung bilden beide nur Teile des Gesamtaufbereitungsprozesses und es wäre eine vom technischen und wirtschaftlichen Standpunkte gleich dankenswerte, allerdings recht schwierige Aufgabe, die Frage zu beantworten, an welchen Punkten des Gesamtprozesses das eine Verfahren rationell

durch das andere abzulösen ist. Anders ausgedrückt: wie der nach dem heutigen Stande der Technik ideale Aufbereitungsstammbaum für die einzelnen Vorkommen auszusehen hat. Leider sind zur Beantwortung dieser Frage, die ganz besonders für Deutschland in seiner heutigen bedrängten Wirtschaftslage von geradezu grundlegender Bedeutung ist, auch noch nicht einmal ernsthafte Versuche unternommen.

Man wird kaum fehlgehen in der Annahme, daß diese Unterlassungssünde zum nicht geringen Teile auf die derartige Gesichtspunkte ignorierende und damit eine starke Suggestionswirkung ausübende Propaganda speziell der Mineral Separation Ltd. für den Schwimmprozeß zurückzuführen ist. So leichtverständlich diese Propaganda in geschäftlicher Hinsicht ist, so bedauerlich ist sie auf der anderen Seite von der wirtschaftlichen Seite her. Die Erschwerung, ja teilweise künstliche Unterbindung der gesunden Konkurrenz durch die Übermacht des großen Konzerns, der fraglos manche wichtige Neuigkeit und damit Anregung zum Fortschritt, die dem Absatz der „Standard Apparate“ gefährlich werden könnte, zum Opfer gefallen ist, so daß man die heute ziemlich allgemeine Auflehnung gegen die Diktatur der Gesellschaft wohl begreifen kann, ist ein weiterer Posten auf ihrem Schuldkonto.

Daß zahllose Patentstreitigkeiten dauernd im Betriebe sind, kann unter diesen Umständen nicht überraschen. Viel mehr ist es erstaunlich, daß bei der allgemeinen Wichtigkeit der ganzen Frage noch keine gründliche patentrechtliche Behandlung der vorliegenden Patent- und Zeitschriftenliteratur existiert, aus welcher sich, soweit ich die Sachlage übersehe, mit ziemlicher Sicherheit ergeben würde, wenn man die grundlegenden chemisch-physikalischen Prozesse bei der Schwimmaufbereitung zum Ausgangspunkt nimmt, auf wie schwachen Füßen eine große Reihe erteilter Patente, vor allem aber die grundlegenden Patente der Mineral Separation Ltd. stehen. Es ist zu hoffen, daß eine solche Arbeit, die des Dankes der gesamten Industrie sicher sein könnte, doch einmal geleistet werden wird, um die chaotische Patentlage gründlich zu klären und dem Fortschritt freie Bahn zu schaffen.

Endlich sei hier noch auf einen Punkt hingewiesen. Auch die vielverbreitete Anschauung, mit der Schwimmaufbereitung sei das letzte Wort in der Aufbereitung überhaupt gesprochen, ist sicherlich ein Irrtum. Die Grenzen der Aufbereitbarkeit nach einem Schwimmverfahren liegen, wie oben auseinandergesetzt ist, da, wo man es mit

Erzen in kolloidaler oder ihr nahestehender Verteilung zu tun hat, wo sie nichts mehr vermag, wie die Grenzen der Naßaufbereitung bei einem gröberen Dispersitätsgrade liegen. Die Schwimmaufbereitung wurde entwickelt letzten Endes aus der Not der zu engen Grenzen heraus. Auch ihre Grenzen umschließen noch lange nicht alles Wünschbare und Erreichbare und es ist anzunehmen, daß die sinngemäße Anwendung der Gesetze der Kolloidchemie in absehbarer Zeit zu neuen Verfahren, vielleicht solchen der differentiellen Sedimentation führen wird, die noch weit über die durch Schwimmaufbereitung erreichbaren Resultate herauszugehen gestatten dürften, in quantitativer sowohl wie in qualitativer Hinsicht.

So wenig wie die Schwimmaufbereitung jemals die nasse Aufbereitung völlig verdrängen kann, so wenig wird dieses aber auch den zukünftigen neuen Verfahren mit der Schwimmaufbereitung und nassen Aufbereitung möglich sein. Wohl aber ist zu hoffen, daß diese Aufbereitung der Zukunft den Ring vom groben Haufwerk zum Molekül, vom Erz zum Metall, von der Aufbereitungstechnik zur Metallurgie schließt, zum Nutzen von Wirtschaft und Wissenschaft.

Anhang.

Die bis 31. XII. 1920 vom Deutschen Reichspatentamt erteilten bezw. dort angemeldeten Patente auf Erzschwimmverfahren oder verwandte Prozesse.

DRP. 42	Gebrüder Bessel, Dresden. Verfahren zur Reinigung von Graphit 2. VII. 1877. Das Patent ist erloschen mit Ablauf des 2. X. 1882.
DRP. 39369 B. 6729	Gebrüder Bessel, Dresden-Neustadt. Verfahren zur mechanischen Reinigung des Graphits von seinen erdigen Beimengungen. 12. V. 1886. Erloschen wegen Nichtzahlung der 11. Taxe.
DRP. 82722 R. 9152	George Robson, Llanfachreth (Nord-Wales) und Samuel Crowder, London. Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung der in den Erzen u. dgl. enthaltenen Metalle. 24. XI. 1894. Erloschen wegen Nichtzahlung der 4. Taxe.
DRP. 123515 E. 7034	Francis Edward Elmore, Leeds (England). Vorrichtung zur Aufbereitung von Erzen unter Benutzung von Öl. 20. I. 1900. Übertragen The Ore Concentration Company Lim. London (05), durch Zeitablauf erloschen.
DRP. 133098	Francis Edward Elmore, Leeds (England). Verfahren zur Trennung der metallischen von den mineralischen Bestandteilen der Erze. 20. I. 1900. Übertragen The Ore Concentration Company Lim. London (05), durch Zeitablauf erloschen.
DRP. 145790 H. 78011 Zus. 149136	Herbert Edward Terrick Haultain und Hubert Roy Stovel Nelsen (Canada). Verfahren und Vorrichtung zur Aufbereitung von Erzschlämmen unter Zuhilfenahme von Ölen oder Fetten und Wasser. 29. IV. 1902. Erloschen wegen Nichtzahlung der 4. Taxe.
DRP. 149136 H. 29570	Herbert Edward Terrik Haultain und Hubert Roy Stovel Nelson (Canada). Vorrichtung zur Aufbereitung von Erzschlämmen unter Zuhilfenahme von Ölen oder Fetten und Wasser. Zusatz zum Patent 145790 vom 29. IV. 1902. 29. IV. 1902. Erloschen wegen Nichtzahlung der Gebühren für das Hauptpatent.
DRP. 154516 P. 12942	Dr. Heinrich Putz, Passau i. Bay. Verfahren zur Aufbereitung von Rohgraphit und anderen graphithaltigen Stoffen unter Verwendung von Mineralölen und Wasser. 21. IX. 1901. Erloschen wegen Nichtzahlung der 7. Taxe.

DRP. 161300
C. 12116
Arthur Edward Cattermoll, Highgate (London). Verfahren zum Trennen verschiedener Erze, nachdem sich die Erzteilchen in Wasser durch Ölzusatz unter Abscheidung von der Gangart zu zusammenhängenden Klumpen geballt haben. 27. IX. 1903. Übertragen Minerals Separation Limited London. Erloschen wegen Nichtzahlung der 13. Taxe.

DRP. 163750
C. 12609
Arthur Edward Cattermoll, Henry Livingstone Sulman und Hugh Gitzalis Kirkpatrick Picard, London. Verfahren, Erze von ihrer Gangart zu trennen unter Verwendung von Fettsäure u. dergl. und Wasser, wobei die Fettsäure die Erzteilchen überzieht. 27. III. 1904.
Übertragung Minerals Separation Limited, London. Erloschen wegen Nichtzahlung der 13. Taxe.

DRP. 164605
C. 12115
Arthur Edward Cattermoll, Highgate (London). Verfahren zur Aufbereitung von Erzen unter Anwendung von Öl und Wasser. 27. IX. 1903.
Übertragen Minerals Separation Limited London. Erloschen wegen Nichtzahlung der 13. Taxe.

DRP. 166469
S. 20505
Henry Livingstone Sulman, Hugh Fitzalis Kirkpatrick Picard und John Ballot, London. Verfahren und Vorrichtung zur Aufbereitung von Erzen unter Verwendung von Öl und Wasser. 3. I. 1905. Übertragen Minerals Separation Limited London. Erloschen wegen Nichtzahlung der 12. Taxe.

DRP. 168401
D. 14530
James Douglas Darling, Philadelphia (V. St. A.). Verfahren zur Reinigung von Kohlenstaub und zur Trennung des Graphits vom Begleitgestein mittels Öl und Wasser in einem mit einem Sieb ausgestatteten Behälter. 27. III. 1904.
Erloschen wegen Nichtzahlung der 4. Taxe.

DRP. 174843
W. 24169
Jacob Avid Wolf, London. Verfahren und Vorrichtung zur Aufbereitung von Erzschlämmen auf wandernden Bahnen, welche mit Öl, Fett od. dgl. belegt sind und mit Wasser berieselt werden. 25. VII. 1905.
Erloschen wegen Nichtzahlung der 9. Taxe.

DRP. 190615
S. 22087
Henry Livingstone Sulman, Hugh Fitzalis Kirkpatrick Picard und John Ballot, London. Verfahren zur Aufbereitung von Erzen auf Grund des verschiedenen Verhaltens der Mineralien gegenüber der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten. 30. IX. 1905.
Erloschen wegen Nichtzahlung der 4. Taxe.

DRP. 198576
P. 18739
Dr. Heinrich Putz, Passau. Verfahren zur Aufbereitung blättrigen Graphites. 21. VII. 1906.
Erloschen wegen Nichtzahlens der 5. Taxe.

DRP. 205146
P. 19971
Dr. Heinrich Putz, Passau. Zerkleinerungsvorrichtung mit oberem und unterem Mahlkranz, von denen der untere gegen den oberen verstellbar ist, für das Verfahren zur Ausscheidung von blättrigen Mineralien, insbesondere Graphit und Glimmer, aus einem Gemenge körniger und erdiger Mineralien. Zusatz zum Patente 204594. 29. V. 1907.
Gelöscht wegen Nichtzahlung der 6. Taxe für das Hauptpatent.

DRP. 218771
R. 26393
Marcus Ruthenburg, Lockzort, New York. Verfahren zur Aufbereitung hydrophober oder angereicherter Erze auf nassem Wege. 22. V. 1908.
Erloschen wegen Nichtzahlung der 4. Taxe.

DRP. 222089
B. 50715
Zus. 225809
Bergbau-Akt.-Ges. Friedrichshagen, Friedrichshagen. Verfahren zur Aufbereitung sulfidischer Erzschlämme. 10. VII. 1908.
Besteht noch.

DRP. 225809
B. 54971
Bergbau-Akt.-Ges. Friedrichshagen, Friedrichshagen a. d. Lahn. Verfahren zur Aufbereitung karbonathaltiger sulfidischer Erzschlämme. Zusatz zum Patent 222089. 21. IV. 1909.
Besteht noch.

DRP. 226096
M. 39058
Minerals Separation Limited, London. Verfahren zum Anreichern von Erzen in angesäuertem Wasser, bei welchem bestimmte Bestandteile zum Schwimmen in der Form eines Schaumes gebracht werden. 18. IX. 1909.
Erloschen wegen Nichtzahlung der 7. Taxe.

DRP. 227431
P. 24088
Dr. Heinrich Putz, Passau. Verfahren zur Reinigung von Graphit oder Erzen, welche mittels eines Schwimmverfahrens unter gleichzeitiger Anwendung von Wasser, Mineralöl und Gasen ausgeschieden wurden. 28. XI. 1909.
Erloschen wegen Nichtzahlung der 4. Taxe.

DRP. 229672
M. 38362
Murex Magnetic Company Limited London. Verfahren zur Aufbereitung von Erzen und kohlenhaltigen Gestein mittels öliger Flüssigkeit nach bekannten Scheideverfahren. 27. VI. 1909.
Erloschen wegen Nichtzahlung der 7. Taxe.

DRP. 237270
D. 23043
Frank Burnett Dick, Lyndhueft (England). Verfahren zur Vorbereitung für die Aufbereitung oxydischer Kupfererze mittels sogenannten Schwimmverfahrens durch Erhitzen des Erzes und nachheriger Zuführung eines Reduktionsmittels. 11. III. 1910.
Erloschen wegen Nichtzahlung der 3. Taxe.

DRP. 238239
W. 35186
Henry Ellsworth Wood, Denver (V. St. A.). Verfahren und Vorrichtung zum Scheiden von Erzen, bei welchem trockenes und feinverteiltes Erz in gleichförmigem Strom auf die Oberflächenhaut einer sich fortbewegenden Wasserschicht gebracht und diese über die Oberfläche eines ruhenden Wasserkörpers geleitet wird. 30. VI. 1910.
Erloschen wegen Nichtzahlung der 5. Taxe.

DRP. 240607
M. 42583
Minerals Separation Limited, London. Verfahren zum Konzentrieren von Erzen unter Erzeugung eines schaumartigen Abstriches durch Schlagen der Erze mit Wasser und Luft. 13. X. 1910.
Erloschen wegen Nichtzahlung der 6. Taxe. Löschung aufgehoben auf Grund der Verfügung vom 16. III. 1920.

DRP. 241950
A. 19980
Gunnar Siggi Andreas Appelquist und Einar Eugen Tyden, Stockholm. Verfahren zur Aufbereitung von fein zerkleinerten Erzen oder Gestein mittels Kohlenwasserstoffen, Ölen, Fetten od. dgl. in einer Flüssigkeit. 13. I. 1911.
Erloschen wegen Nichtzahlung der 5. Taxe.

DRP. 243159 Otto Malkemus, Benalge b. Welschennest i. W., und Carl Pletsch jr.,
M. 42339 Attendorn i. W. Verfahren und Vorrichtung zur ununterbrochenen Scheidung von Sulfiderzen unter sich. 7. IX. 1910.

DRP. 243160 Huff Electrostatic Separator Company Boston (V. St. A.).
H. 48715 Verfahren zur Vorbereitung fein zerkleinerter Sulfiderze für die Scheidung nach einem Schwimmverfahren. 14. XI. 1909.
Erloschen wegen Nichtzahlung der 2. und 3. Taxe.

DRP. 244445 Minerals Separation Limited, London. Verfahren zur An-
M. 44543 reicherung von Erzen, welche Kupfersulfid oder metallisches Kupfer enthalten. 11. V. 1911.
Erloschen wegen Nichtzahlung der 6. Taxe. Löschung aufgehoben auf Grund der Verfügung vom 13. IV. 1920.

DRP. 244490 Minerals Separation Limited, London. Vorrichtung zur An-
M. 42822 reicherung von Erzen, bei welcher durch Einschlagen von Luft in die daß Erz in feiner Verteilung enthaltende Flüssigkeit ein Schaum gebildet wird. 9. IX. 1910.
Erloschen wegen Nichtzahlung der 6. Taxe. Löschung aufgehoben auf Grund der Verfügung vom 23. III. 1920.

DRP. 244609 Edward James Horwood Broken, Hill (Australien). Verfahren
H. 45946 zur Vorbereitung gemischt-sulfidischer Erze zur mechanischen Aufbereitung durch Schwemmen. 3. II. 1909.
Erloschen wegen Nichtzahlung der 10. Taxe.

DRP. 245606 Robert Henry Joffrey Durango (Mexiko). Verfahren und Vor-
J. 13138 richtung zum Trennen für zerkleinerte, trockene Erze von den Gangmassen durch Streuen auf die bewegte Oberfläche einer Flüssigkeit. 19. IX. 1910.
Erloschen wegen Nichtzahlung der 4. Taxe.

DRP. 250039 Maschinenfabrik und Mühlenbauanstalt G. Luther, A.-G., Braunschweig. Verfahren zur Aufbereitung feingemahlener, graphithaltiger Erze nach dem Ölschwimmverfahren. 3. VIII. 1911.
Erloschen wegen Nichtzahlung der 4. Taxe.

DRP. 250531 Dipl.-Ing. Richard Jaffe, Frankfurt a. M. Schwimmverfahren
B. 63021 zum Scheiden von Aufbereitungsgut mittels einer Schwimmschicht. 6. IV. 1911.
Erloschen wegen Nichtzahlung der 4. Taxe.

DRP. 259424 Dr. Georg Rupprecht, Hamburg. Verfahren zur Aufbereitung
R. 33891 von Graphit. 6. IX. 1911. Verlängert 27. IX. 1920.

DRP. 263751 Anton Wolski, Berlin-Pankow. Verfahren zur nassen Scheidung von Feuerungsrückständen u. dgl. mittels einer Flüssigkeit mittlerer Dichte. 24. XII. 1912.
Umgeschrieben: Hans Post, Charlottenburg, Friedbergstraße 39.
Erloschen wegen Nichtzahlung der 4. Taxe. Datum der Umschreibung 17. VII. 1914.

DRP. 268326 Dr.-Ing. Karl Schick, Siegen i. W. Verfahren zur Aufbereitung
Sch. 39395 sulfidischer bzw. karbonat-sulfidischer Erzschlämme oder Erze nach dem Schwimmverfahren unter Verwendung von Kohlenwasserstoffen oder den Derivaten von Kohlenwasserstoffen. 6. X. 1911.

Umgeschrieben auf Grund der Verfügung vom 4. II. 1914 auf C. Lührings Nachf. Fr. Gröppel, Bochum.

DRP. 269651
M. 50162
Minerals Separation Limited, London. Vorrichtung zum Anreichern von Erzen durch Bildung eines Schaumes, bei welcher mehrere, nebeneinanderstehende Mischbehälter mit rotierenden Umrührern und daran anschließenden Spitzkästen vorgesehen sind. 19. I. 1913.
Erloschen wegen Nichtzahlung der 4. Taxe.

DRP. 270480
B. 62739
Herm. Alex. Brackelsberg, Hagen i. W. Vorrichtung zum Trennen fein zerkleinerter Erze durch Aufgeben auf eine radial nach auswärts bewegte Flüssigkeitsoberfläche. 13. IV. 1911.
Besteht noch zu Recht.

DRP. 271115
M. 49941
Zus. 276983
Minerals Separation Limited (London). Verfahren zum Anreichern von Erzen durch Schaumbildung, bei welchem das fein zermahlene Erz mit Wasser und einer geringen Menge eines mineralischen Schaum bildenden Mittels behandelt wird. 24. XII. 1912.
Erloschen wegen Nichtzahlung der 5. Taxe. Löschung aufgehoben auf Grund der Verfügung vom 13. III. 1920.

DRP. 272919
L. 36640
Erich Langguth, Neerpelt, Limbourg (Belgien). Verfahren zur Aufbereitung von oxyd- oder karbonathaltigen Erzen nach dem Schwimmverfahren. 9. V. 1913.
Das Patent ist infolge der am 10. V. 1915 eingegangen Verzichterklärung vom 8. V. 1915 erloschen.

DRP. 273266
Zus. 274002
T. 18274
Tellus Aktien-Ges. für Bergbau und Hütten-Industrie, Frankfurt a. M. Schwimmverfahren zur Aufbereitung sulfidischer Erze mittels Öls und naszierender Gase. 1. III. 1913.
Erloschen wegen Nichtzahlung der 5. Taxe.

DRP. 274002
T. 18277
Tellus A.-G. für Bergbau und Hütten-Industrie, Frankfurt a. M. Zusatz zum Patent 273266. 2. III. 1913. Vorrichtung zur Aufbereitung sulfidischer Erze mittels Öls und naszierender Gase nach Patent 273266, bei welcher das Erz in seiner Verteilung über einen Verteilungskegel auf eine Flüssigkeitsoberfläche gebracht wird.
Das Patent ist erloschen wegen Nichtzahlung der Gebühr für das Hauptpatent.

DRP. 274336
G. 39064
Henry Howard Greenway, Melbourne (Australien) und Alfred Henry Piper Lowry, Prahran (Australien). Verfahren zur Aufbereitung von fein zermahlenen, metallsulfidhaltigem Erz durch Bildung eines Schaumes. 10. III. 1913.
Übertragen auf Grund der Verfahren vom 5. III. 1915 auf Minerals Separation Limited, London. Erloschen wegen Nichtzahlung der 4. Taxe.

DRP. 274530
W. 40559
Karl August Hermann Wolf, Goslar a. H. Verfahren zur Vorbereitung äußerst fein zerkleinerter Blei-, Zink- und Kupfererze für ein Ölschwimmverfahren. 5. XI. 1911.
Besteht noch.

DRP. 276893
Minerals Separation Limited, London. Verfahren zum Anreichern von Erzen durch Schaumbildung, bei welchem das fein

zermahlene Erz mit Wasser und einer geringen Menge eines schaumbildenden Mittels behandelt wird. Zusatz zum Patent 271115. 21. VIII. 1913.
Erloschen wegen Nichtzahlung der Gebühren für das Hauptpatent. Löschung aufgehoben auf Grund der Verfügung vom 17. IV. 1920.

DRP. 277847
Zus. z. 309088
311196
Gunnar Sigge Andreas Appelquist und Einar Olof Eugen Tyden-Stockholm. Schwimmverfahren und Vorrichtung zur Auf, bereitung von Erzen mittels Öl, Teer, Seife, Kohlenwasserstoff, Fett od. dgl. 23. VIII. 1913.
Verlängert 2. XI. 1920.

DRP. 282131
L. 40550
Erich Langguth, Neerpelt, Limbourg (Belgien). Verfahren zur Trennung der Schwefelverbindung des Bleies und Zinks von anderen Erzen. 8. X. 1913.
Erloschen wegen Nichtzahlung der 2. Taxe.

DRP. 283921
J. 16744
Zus. 284536
Fritz Jüngst, Clausthal i. H. Vorrichtung zur Aufbereitung von Feinkohle, von feinzerkleinerten Erzen od. dgl. durch Aufgabe des Gutes auf die Oberfläche einer sich fortlaufend bewegenden Flüssigkeit. 6. V. 1914.
Erloschen wegen Nichtzahlung der 3. Gebühr.

DRP. 284536
J. 17028
Fritz Jüngst, Clausthal i. H. Vorrichtung zur Aufbereitung von feiner Kohle, von fein zerkleinerten Erzen od. dgl. durch Aufgabe des trockenen Gutes auf die Oberfläche einer fortlaufend sich bewegenden Flüssigkeit. Zusammen zum Patent 283921. 21. VIII. 1914.
Das Patent ist erloschen wegen Nichtzahlung der Gebühr für das Hauptpatent.

DRP. 284666
G. 38857
Alfred Gründler, Berlin. Verfahren zum Trennen von Stoffen verschiedenen spezifischen Gewichtes, insbesondere von Feuerungsrückständen, unter Anwendung einer Scheideflüssigkeit von mittlerer Dichte. 30. X. 1912.
Besteht noch.

DRP. 285229
M. 51175
Samuel Michaelis, Aranyide (Ungarn). Verfahren zur Gewinnung haltigen Gutes aus dem bei der Aufbereitung von Gold- und Silbererzen mittels Ölschwimmverfahrens übrig bleibenden taubes Gestein und Zwischenprodukte enthaltenden Rückstand. 18. III. 1913.

DRP. 286988
J. 17081
Fritz Jüngst, Clausthal i. H. Verfahren zur Staubabscheidung bei der Aufbereitung von Feinkohle auf Setzmaschinen. Zusatz zum Patent 285456. 29. X. 1914.
Erloschen wegen Nichtzahlung der Gebühr für das Hauptpatent.

DRP. 287831
M. 55216
Samuel Michaelis, Aranyida (Ungarn). Schwimmverfahren und Vorrichtung zum Konzentrieren armer Gold- und Silbererze, bei dem das vorher geölte Erz von oben einem an der oberen Hälfte doppelwandigen Mischkasten zugeführt wird. 18. III. 1913.

DRP. 288390
Hernádvölgyi Magyar Vasipar Részvény Társaság, Budapest (Ungarn). Verfahren und Vorrichtung zur Aufbereitung ins-

besondere zur Behandlung von Stauberzen mittels Schwimmverfahrens. 18. XII. 1913.
Besteht noch.

DRP. 288462 A. 25434 — Gunnar Sigge Andreas Appelquist und Einar Olof Eugen Tyden, Stockholm. Verfahren und Vorrichtung zur Aufbereitung von Erzen od. dgl. mittels Schaumschwimmverfahrens, wobei das zerkleinerte Erz od. dgl. nach Zusatz eines Schwimmittels in einer Flüssigkeit verrührt wird. 15. II. 1914.
Besteht noch.

DRP. 294519 G. 42948 — Dr. Gustav Gröndal, Djursholm (Schweden). Verfahren und Vorrichtung zur Aufbereitung von Erzen nach einem Ölschwimmverfahren. 30. V. 1915. Umgeschrieben auf Grund der Verfügung von 8. IV. 1920 auf Beer, Sondheimer & Co., Frankfurt a. M.

DRP. 296936 N. 15654 — New Jersey Zinc Company in Manhattan b. New York. Schwimmverfahren zur Aufbereitung von Erzen durch Herausheben aus einer Wasserschicht. 25. XII. 1914.
Besteht noch.

DRP. 297842 K. 54338 — Kattowitzer Graphitwerke G. m. b. H., Aue (Erzgeb.). Vorrichtung zur Aufbereitung von magerem Graphitgestein mit Hilfe des Schaum- und Ölschwimmverfahrens unter Anwendung von Kästen mit schrägem Boden, Scheidewänden und Rührwerk. 21. III. 1913.
Erloschen wegen Nichtzahlung der 6. Taxe.

DRP. 299372 S. 44125 — Max Siewert, Braunschweig. Vorbereitungsverfahren zur Abscheidung von Pyriten an Kohle. 16. VII. 1915.
Besteht noch.

DRP. 307309 S. 47787 — Karl Sundberg, Stockholm (Schweden). Verfahren zur gesonderten Abtrennung der Mineralien bei Schaumprozessen. 2. II. 1918.
Besteht noch.

DRP. 308063 H. 71058 — Hernädthaler ung. Eisenindustrie Akt.-Ges., Budapest. Schwimmverfahren zum Anreichern von Erzen. 5. X. 1916.
Besteht noch.

DRP. 309088 — Gunnar Sigge Andreas Appelquist und Einar Olof Eugen Tyden, Stockholm. Verfahren und Vorrichtung zur Aufbereitung von Erzen u. dgl. 7. I. 1917. Zusatz 277847.

DRP. 309859 A. 28913 — Gunnar Sigge Andreas Appelquist, Stockholm. Verfahren zur Aufbereitung von Erzen u. dgl. nach der Schwimmethode. 2. XI 1916. 2. XI. 1920 verlängert.

DRP. 311196 A. 30217 — Gunnar Sigge Andreas Appelquist und Einar Olof Eugen Tyden, Stockholm. Verfahren zur Aufbereitung von Erzen u. dgl. Zusatz zum Patent 277847. 23. II. 1918. Verlängert 2. XI. 1920.

DRP. 311586 G. 45617 — Dr. Gustav Gröndal, Djursholm (Schweden). Verfahren und Vorrichtung zur Aufbereitung von Erzen nach einem Ölschwimmverfahren. 9. IX. 1917. Verlängert (14. X. 1920).

DRP. 321159 B. 73941 — Leslie Bradford in Broken Hill, Neusüdwales (Australien). Verfahren zur Scheidung der Zinksulfide von den Bleisulfiden eines Erzes unter Anwendung eines Schaumschwimmverfahrens. 17. IX. 1913.
Besteht noch.

DRP. 321160 M. 54382	Minerals Separation Limited, London. Vorrichtung zum Anreichern von Erzen mittels Schaumschwimmverfahrens, bei dem ein Mischgefäß mit Einlaß für die Erzmasse und mit Auslaß für die Rückstände und Vorrichtung zur Erzeugung einer kräftigen Umrührung versehen ist. 28. XI. 1913. Besteht noch.
DRP. 322087 M. 55097	Minerals Separation Limited, London. Verfahren zum wahlweise aufeinanderfolgenden Abscheiden der verschiedenen Bestandteile eines Erzes mittels Schaumschwimmverfahrens. 7. II. 1914.
DRP. 322886 M. 48142	Murex Magnetic Company Limited, London. Aufbereitungsverfahren für Erze od. dgl. mit Hilfe einer öligen Flüssigkeit. 16. VI. 1912.
DRP. 326405 E. 23650	Elektro Osmose A.-G. (Graf Schwerin-Ges.), Berlin. Vorrichtung zur Aufbereitung von Erzen mittels Schwimmverfahrens. 2. X. 1918. Besteht noch.
DRP. 328031 M. 67425	Maschinenbau-Anstalt Humboldt, Cöln-Kalk. Verfahren zur Aufbereitung von Erzen nach einem Schwimmverfahren. 12. XI. 1919. Besteht noch.
DRP. 155563 D. 13068	Guillaume Daniel Delprat, Broken Hill (Australien). Verfahren zur mechanischen Trennung der Schwefelmetalle von der Gangart unter Benutzung eines freie Säure enthaltenden Bades. 2. XII. 1902. Erloschen wegen Nichteinzahlung der 7. Taxe.
DRP. 156450 D. 13069	Guillaume Daniel Delpart, Broken Hill (Australien). Verfahren zur mechanischen Trennung der Schwefelmetalle von der Gangart. Zusatz zum Patent 155563. 2. XII. 1902. Erloschen wegen Nichtzahlung der Gebühr für das Hauptpatent.
DRP. 159325 G. 18712	George Arthur Goyder und Edward Laughton, Adelaide (Austr.). Verfahren zur Trennung von Säuren leicht angreifbarer Bestandteile von den säurefesteren Bestandteilen von Erzen oder sonstigen Mineralgemischen durch die mit den ersteren Körpern in einem freie Säure enthaltenden Bade hochsteigenden Gasblasen. 9. VIII. 1903. Erloschen wegen Nichtzahlung der 3. Taxe.
DRP. 163362 B. 34018	Broken Hill Proprietary Company Limited, Melbourne. Vorrichtung zur mechanischen Trennung der Schwefelmetalle von der Gangart unter Benutzung eines freie Säure enthaltenden Bades. 28. III. 1903. Erloschen wegen Nichtzahlung der 4. Taxe.
DRP. 165205 G. 20363	James Hyndes Gillies, Melbourne (Australien). Verfahren und Vorrichtung zur ununterbrochenen mechanischen Scheidung sulfidischer Erze von ihrer Gangart in einem warmen, freie Säure enthaltenden Bade. 22. IX. 1904. Erloschen wegen Nichteinzahlung der 5. Taxe.
DRP. 165418 J. 7392	William Jamieson und Francis James Olding, Melbourne (Austr.). Verfahren zur Aufbereitung von Zinkblende mit einem Ganggestein von geringer Säureempfindlichkeit. 14. III. 1903. Erloschen wegen Nichteinzahlung der 2. und 3. Taxe.

DRP. 169538 D. 14198 — Guillaume Daniel Delprat, Broken Hill (Neu-Südwales). Verfahren zur mechanischen Trennung der Schwefelmetalle von der Gangart. Zusatz zum Patent 155563. 2. XII. 1902. Angemeldet 13. XII. 1903.
Erloschen wegen Nichtzahlung der Gebühr für das Hauptpatent.

DRP. 178323 G. 20368 — James Hyndes Gillies, Melbourne Victoria (Australien). Vorrichtung zur ununterbrochenen Scheidung sulfidischer Erze von ihrer Gangart in einem warmen, freie Säure enthaltenden Bade. 23. IX. 1904.
Erloschen wegen Nichtzahlung der 5. Taxe.

DRP. 213141 N. 9159 — Dudleg Hiram Vorrisin, New York. Verfahren und Vorrichtung zur Trennung der Erze von ihrer Gangart mittels Schwimmverfahrens. 27. VI. 1907.
Erloschen wegen Nichtzahlung der 2. und 3. Taxe.

DRP. 249753 M. 42077 — Otto Malkemus in Benolpe b. Welschenennest i. W. und Carl Pletsch jun. in Attendorn (Westf.). Schwimmverfahren und Vorrichtung zur Aufbereitung von sulfidischen Erzen, bei welchem durch die den Erzschlamm enthaltende Lauge Kohlensäure geleitet wird. 11. VIII. 1910.
Besteht noch.

DRP. 260229 B. 68827 — Bergbau-Akt.-Ges. Friedrichssegen in Friedrichssegen a. Lahn. Verfahren zur Aufbereitung von Erzen und deren Gemischen, welche vorwiegend Sulfide, Sulfate, Oxyde und Karbonate der Metalle und kohlensaure Erdalkalien enthalten, nach einem Säureschwimmverfahren. 17. IX. 1912.
Besteht noch.

DRP. 301001 B. 82776 — Beer, Sondheimer & Co., Frankfurt a. M. Verfahren und Vorrichtung zur Schwimmaufbereitung von Erzen. 10. XI. 1916.
Besteht noch.

DRP. 310551 S. 46685 — Karl Sundberg, Guldsmedshyttan (Schweden). Verfahren und Vorrichtung zum Anreichern von Erzen mittels schaumbildender Mittel unter Einpressung von Luft oder anderen Gasen. 20. V. 1917.
Besteht noch.

1a Gr. 25 H. 64526 — Eduard James Horwood Broken Hill (Australien). Verfahren zur Trennung eines Sulfides von einem oder mehreren anderen. 4. XII. 1913.

DRP. 285909 1a D. 30325 — Deister Maschine Comp. Fort Wayne, Indiana (V. St. A.). Schlämmherd zur Aufbereitung von Erzen od. dgl., in welchem über die eigentliche Schlämmfläche erhöhte Flächen vorgesehen sind.

DRP. 285456 J. 16743 — Fritz Jüngst, Clausthal i. H. Verfahren zur Staubabscheidung bei der Aufbereitung von Feinkohle in Setzmaschinen. 5. V. 1914.

DRP. 289288 1a M. 57555 — Verfahren zur Aufbereitung von Graphittiegelscherben. Maschinenbau-Anstalt Humboldt, Cöln-Kalk. 22. I. 1915.

DRP. 285767 1a C. 23799 — Vorrichtung zum Zerkleinern und Vorbereiten von Erzen für die nasse Aufbereitung. Copper Prozeß Comp. Chicago (V. St. A.). 27. VIII. 1913.

1a L. 40036	Minerals Separation Limited, London. 17. VII. 1913. Verfahren zum getrennten Abscheiden von Schwefelblei (Bleiglanz) und Zinksulfid (Zinkblende) aus Erzen, welche Blei und Zinksulfide gemischt enthalten, mittels Schaumschwimmverfahren mit einem Schaumbildemittel, wie Eukalyptusöl, unter Umrühren und Belüften.
1a M. 55511 331687	Minerals Separation Limited, London. 17. III. 1914. Verfahren zum Scheiden sulfidischer Erze von der Gangart vermittels eines Schaumscheideverfahrens.
DRP. 296579 1a H. 67300	Oswald Hartl, Frankfurt a. M., Diesterwegstraße 16. Anlage zur Entstaubung von Steinkohlen vor dem Waschen in der Kohlenwäsche. 15. VIII. 1914.
1a M. 51469	Minerals Separation Limited, London. 15. V. 1913. Vorrichtung zur Durchführung von Schaumscheideverfahren in der Erzaufbereitung, bestehend aus einem um eine senkrechtstehende Achse gedrehten und mit stehenden gekrümmten Flügeln besetzten Umrührer zum Umrühren und Belüften von Flüssigkeiten.
DRP. 287463 N. 15007	Erzwaschmaschine mit in einem geneigt liegenden Trog hin und her bewegbaren und zugleich in der einen Bewegungsrichtung über das Erz hinweg bewegbaren Rechen.
1a H. 67353 287991	Paul Hunold, Dortmund, Gutenbergstraße 39. Verfahren zum Scheiden der in den Waschwässern der Kohlenwäschen enthaltenen Feinkohle von den Schlämmen mit Hilfe einer im Wasser rotierenden Siebtrommel.
DRP. 322492 M. 55814	Schleuder zum Zentrifugieren von Erzschlämmen od. dgl. mit kreisenden und um die eigene Achse sich drehenden Schleudertrommeln. 11. IV. 1914.
DRP. 290628 M. 56017	Herbert A. Wegrav, Manhattan, New York (V. St. A.). Sieb zum Klassieren fein zerkleinerter Erze, bestehend aus einer wagerecht liegenden an den Stirnseiten offenen Trommel.
1a M. 64600	Maschinenbau-Anstalt Humboldt, Cöln-Kalk. Verfahren zur Aufbereitung von Erzen nach einem Schwimmverfahren. 2. I. 1919. Versagt 19. I. 1920.
DRP. 322189 1a M. 50851	Wilhelm Mauß, Johannesburg (Transvaal). Schleudermaschine zum Scheiden von Erzen u. dgl. 20. III. 1913.
DRP. 279856 1a P. 31740	Albert Macy Plumb, Denver, Colorado (V. St. A.). Vorrichtung zur Anreicherung von Erzen auf trockenem Wege, mit Hilfe dem Erze entgegengeführter Luftstöße.
1a B. 91856	Ausgelegt 29. IV. 1920, angemeldet 4. XII. 1919. Beer, Sondheimer & Co., Frankfurt a. M. Verfahren zur Aufbereitung von Erzen nach einem Schaumprozeß.
1a 25, B. 92962	Ausgelegt 29. IV., angemeldet 4. XII. 1919. Beer, Sondheimer & Co., Frankfurt a. M. Zerstörung von Flotationsschaum.
1a B. 92964	Ausgelegt 29. IV, angemeldet 4. XII. 1919. Beer, Sondheimer & Co., Frankfurt a. M. Verwendung von Flotationsmittel mit verschiedenartigen Benetzungseigenschaften in Schwimm- und Schaumprozessen der Erzaufbereitung.
1a M. 69433	Ausgelegt 18. X., angemeldet 27. V. 1920.

	Minerals Separation Limited, London. Schaumschwimmverfahren, bei dem das gepulverte Erz mit einem schaumbildenden Mittel unter Luftzutritt behandelt wird.
1a 25 M. 70481	Ausgelegt 18. X., angemeldet 16. VIII. 1920. Maschinenbau-Anstalt Humboldt, Cöln-Kalk. Verfahren zur Aufbereitung von Mineralgemischen nach einem Schwimmverfahren.
1a 25, Sch. 47562	Ausgelegt 18. X., angemeldet 9. VII. 1914. Maximilian Schiechel, Frankfurt a. M., Bockenheimer Anlage 15. Verfahren zur Trennung von Erztrüben mit oder ohne vorherige Behandlung mit Ölen oder Säuren in evakuierten Trennungsräumen.
1a 25, K. 28179	Ausgelegt 20. XII., angemeldet 9. VI. 1916. Koxit Ges. m. b. H., Duisburg. Schwimmverfahren und Vorrichtung zur Trennung leichter und schwerer Stoffe durch eine Flüssigkeit.
1a E. 24916	Ausgelegt 20. V., angemeldet 24. II. 1920. Ferdinand Peter Egeberg, Christiania. App. zur Aufbereitung von Erzen nach einem Schwimmverfahren.
1a 25, Sch. 56675	Ausgelegt 20. V., angemeldet 8. XI. 1919. Kurt Schlitzberger, Goslar a. H., von Garssen-Straße 16. Verfahren zur Aufbereitung von Komplexen sulfidischer Erze nach einem Schaumschwimmverfahren.
1a 25, E. 25314	Ausgelegt 15. VII., angemeldet 8. VI. 1920. Ferdinand Peter Egeberg, Christiania. Verfahren zur Konzentration von Mineralien nach dem Schwimmverfahren.
1a 25, Sch. 54459	Ausgelegt 13. IX., angemeldet 3. II. 1919. Dipl.-Berging. Maximilian Schiechel, Frankfurt a. M., Wolfgangstraße 92. Aufbereitungsverfahren nach dem Vakuum-Schwimmprozeß für Erze vom Type der sog. bleiischen Rammelsberg-Erze.
1a 25, H. 76766	Ausgelegt 20. IX., angemeldet 10. IV. 1919. Hernádvölgyi-Magyar. Vasipar Rétsvény Társaság, Budapest. Ölschwimmverfahren durch Einführung von mit Öl gesättigter Luft in die Erztrübe nebst Vorrichtung.
1a 25, M. 69462	Ausgelegt 23. II., angemeldet 27. V. 1920. Minerals Separation Limited, London. Schwimmverfahren zum Konzentrieren von Erzen durch Schlagen eines Schaumes.

